



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Określenie wpływu MgO na właściwości dielektryczne cienkich warstw układu $(1-y)\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 - y\text{MgO}$

Author: Justyna Orkisz

Citation style: Orkisz Justyna. (2009). Określenie wpływu MgO na właściwości dielektryczne cienkich warstw układu $(1-y)\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 - y\text{MgO}$. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersYTET ŚLĄSKI
WYDZIAŁ INFORMATYKI I NAUKI O MATERIAŁACH
KATEDRA MATERIAŁOZNAWSTWA
ZAKŁAD ELEKTROCERAMIKI FUNKCJONALNEJ

PRACA DOKTORSKA

MGR JUSTYNA ORKISZ

Określenie wpływu MgO na właściwości dielektryczne cienkich warstw układu $(1-y)\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 - y\text{MgO}$

PROMOTOR:
prof. U.Ś. dr hab. inż. DIONIZY CZEKAJ

SOSNOWIEC, 2009

*Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi
Panu prof. U.Ś. dr hab. inż. Dionizemu Czekajowi
za pomoc, cenne wskazówki i motywację
udzielone mi w trakcie realizacji niniejszej pracy*

SPIS TREŚCI

| | |
|--|------------|
| 1. WPROWADZENIE | 4 |
| 2. ANALIZA STANU WIEDZY W ZAKRESIE TEMATU PRACY | 9 |
| 2.1. Sposoby poprawy właściwości dielektrycznych warstw BST | 9 |
| 2.2. Współczesne metody osadzania cienkich warstw BST | 13 |
| 2.3. Materiał badań | 19 |
| 2.3.1. Charakterystyka podstawowych właściwości BST | 19 |
| 2.3.2. Charakterystyka podstawowych właściwości MgO | 25 |
| 2.3.3. Charakterystyka właściwości cienkich warstw BST domieszkowanych MgO | 25 |
| 3. TEZA I CEL PRACY | 30 |
| 4. ZASTOSOWANA TECHNOLOGIA I METODYKA BADAŃ..... | 31 |
| 4.1. Metoda zolowo – żelowa | 31 |
| 4.2. Analiza termiczna proszków | 34 |
| 4.3. Proces przygotowania podłoży do nanoszenia warstw | 36 |
| 4.4. Badanie mikrostruktury i składu chemicznego cienkich warstw BST-MgO | 38 |
| 4.5. Badanie struktury krystalicznej cienkich warstw | 44 |
| 4.6. Badanie właściwości warstw BST-MgO metodą spektroskopii Ramana | 46 |
| 4.7. Badanie właściwości mechanicznych cienkich warstw | 48 |
| 4.8. Charakterystyka właściwości dielektrycznych cienkich warstw ferroelektrycznych | 50 |
| 4.8.1. Konstrukcja kondensatora pomiarowego | 50 |
| 4.8.2. Równania elektrostatyki i podstawowe pojęcia..... | 51 |
| 4.8.3. Układ z kondensatorem wypełnionym dielektrykiem stratnym | 53 |
| 4.8.4. Pomiary przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych..... | 54 |
| 4.8.5. Pomiar pętli histerezy dielektrycznej | 56 |
| 4.8.6. Spektroskopia impedancyjna | 58 |
| 4.9. Badanie właściwości mikrofalowych | 59 |
| 5. PROJEKTOWANIE I WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH WARSTW BST DOMIESZKOWANYCH MgO | 62 |
| 5.1. Wytwarzanie cienkich warstw BST z domieszką MgO | 62 |
| 5.1.1. Etapy procesu technologicznego | 62 |
| 5.1.2. Analiza termiczna proszków wysuszonego żelu | 65 |
| 5.2. Rezultaty analizy struktury geometrycznej podłoży | 69 |
| 5.3. Analiza mikrostruktury powierzchni i składu chemicznego warstw BST | 71 |
| 5.4. Wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej..... | 77 |
| 5.5. Wyniki badań spektroskopii Ramana warstw BST..... | 80 |
| 5.6. Analiza właściwości mechanicznych cienkich warstw | 87 |
| 5.7. Wyniki pomiaru właściwości dielektrycznych cienkich warstw..... | 90 |
| 5.7.1. Właściwości stałoprądowe cienkich warstw BST | 90 |
| 5.7.2. Pętla histerezy dielektrycznej i zależności pojemnościowo-napięciowe (C-U) | 93 |
| 5.7.3. Pomiary przestrajalności napięciowej cienkich warstw BST | 95 |
| 5.7.4. Spektroskopia impedancyjna | 98 |
| 5.8. Wyniki pomiarów właściwości mikrofalowych | 107 |
| 6. Wnioski..... | 109 |
| 7. Literatura..... | 111 |

1. WPROWADZENIE

W wielu czołowych ośrodkach naukowych świata, w ciągu ostatnich lat prowadzone są badania skierowane na opracowanie technologii wytwarzania materiałów ferroelektrycznych nowej generacji [1, 2], które sprostają wymaganiom stawianym materiałom przeznaczonym do praktycznego zastosowania w technice mikrofalowej (wymagania omówiono w rozdziale 2.1 niniejszej dysertacji). Siłą napędową tych badań są ogromne potrzeby rynku radiokomunikacyjnego (np. telefonii komórkowej, szerokopasmowych radiowych systemów multimedialnych) i radiolokacyjnego/radionawigacyjnego, narzucającego potrzebę pracy w coraz wyższych pasmach częstotliwości oraz pokonywania kolejnych barier technologicznych. Zdecydowana większość tych systemów pracuje obecnie w różnych zakresach pasma mikrofalowego, w tym także w paśmie milimetrowym.

Warto podkreślić, że jednym z najistotniejszych przewidywanych obszarów zastosowań ferroelektryków nowej generacji jest technika antenowa, której rozwój następuje w kierunku opracowania nowych rodzajów tzw. „anten inteligentnych” (powszechna nazwa jednej z nowoczesnych technik łączności bezprzewodowej, która wykorzystuje wieloelementowe układy antenowe (szyki antenowe) oraz zaawansowaną obróbkę sygnałów) pracujących w coraz wyższych pasmach częstotliwości. We współczesnych systemach radiokomunikacyjnych konieczne jest stosowanie anten inteligentnych, ponieważ umożliwiają one zwiększenie zasięgu stacji bazowej przez zwiększenie zysku anteny, zmniejszenie kosztów instalacji wstępnej systemu, zabezpieczenie systemu przed zakłóceniami, polepszenie łączności przez zarządzanie propagacją wielodrogową oraz zwiększenie pojemności systemu. Wszystkie wymienione cechy są wynikiem zdolności anten inteligentnych do rozpoznawania sygnałów nadchodzących z różnych kierunków. Dlatego anteny te stanowią znaczącą część nowoczesnych systemów komunikacji ruchomej (lądowej, jak i satelitarnej), które w ostatniej dekadzie są jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin techniki [3].

Anteny inteligentne wykorzystywane są w stacjach bazowych (SB) systemów bezprzewodowych wykorzystujących metodę *CDMA* (*Code Division Multiple Access*). Jest to metoda dostępu do medium transmisyjnego, polegająca na przypisaniu poszczególnym użytkownikom korzystającym z tego samego kanału do przesyłania danych - sekwencji rozpraszających, dzięki którym, odbiornik jednoznacznie zidentyfikuje przeznaczoną dla niego transmisję. Filtracja przestrzenna (Rys. 1a) w *CDMA* może przyjmować różne kształty oraz zapewniać różne możliwości (Rys. 1b). Systemy *CDMA* mogą obsługiwać pojedynczych użytkowników lub grupę abonentów w tym samym czasie i w zakresie tego samego pasma częstotliwości [3].

```

graph LR
    A[FILTRACJA PRZESYŁKOWA] --> B[OPŁATA UŻYTKOWNIKOWI]
    A --> C[POŚREDNICZY UŻYTKOWNIK]
    B --> D[OBROTÓWKA ZŁOŻONA]
    B --> E[OBROTÓWKA NEZALEŻNA]
    B --> C
    C --> D
    C --> F[OBROTÓWKA KOHERENTNA]
    C --> G[OBROTÓWKA NEKOHERENTNA]
    C --> H[OBROTÓWKA JEDNOKANAŁOWA]
    C --> I[OBROTÓWKA WIELOKANAŁOWA]
    C --> J[Z OPÓŹNIENIEM JEDNOKROTKIM]
    C --> K[Z OPÓŹNIENIEM WIELOKROTKIM]
    D --> H
    E --> H
    F --> I
    G --> I
    I --> J
    I --> K
  
```

Rys. 1. a) Filtracja przestrzenna w CDMA,
b) klasyfikacja metod filtracji przestrzennej w CDMA [3].

Rys. 2. a) Prototyp czteroelementowej anteny adaptacyjnej, b) czteroelementowy szyk antenowy z wbudowanymi niskoszumnymi wzmacniaczami [3].

Zasada działania przestrzajalnych przyrządów mikrofalowych oparta jest na zmianie współczynnika propagacji fali ϕ zgodnie z równaniem (1) [5]:

$$\phi = \phi_0 + \omega \sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \epsilon_r \mu_r} L \quad (1)$$

ϕ_0 - faza początkowa,

ω - częstość kołowa,

 $\epsilon_0 = 8,859 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ - przenikalność elektryczna próżni,

ϵ_r - przenikalność elektryczna względna,

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m - przenikalność magnetyczna próżni,

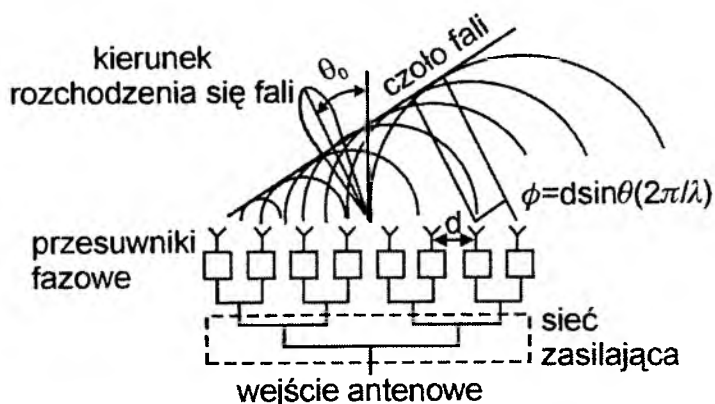
μ_r - przenikalność magnetyczna względna,

L - długość linii opóźniającej.

Zmianę współczynnika propagacji reguluje się poprzez zmianę parametrów ϵ_r , μ_r , L . Konwencjonalne przestrajanie w urządzeniach techniki mikrofalowej osiągane jest przez fizyczną zmianę wymiarów przyrządu (L) np. wgłębnika (masywny, nieporęczny), trzpienia strojącego (niewygodny w obsłudze) lub przewodnika przesuwne (niskie prędkości strojenia).

Zasada pracy przestrajalnych napięciowo podzespołów mikrofalowych takich jak np. anteny czy przesuwniki fazowe, zbudowanych na bazie ferroelektryków opiera się na wykorzystaniu nieliniowej zależności przenikalności elektrycznej (ϵ) od natężenia zewnętrznego pola elektrycznego (E) przykładanego prostopadle względem kierunku rozchodzenia się sygnału (tzw. przestrajalność). Tak przyłożone stałe pole elektryczne, poprzez sterowanie wartością przenikalności elektrycznej, wywołuje zmianę prędkości fazowej rozchodzącej się fali elektromagnetycznej. Dzięki temu ferroelektryczne urządzenia mikrofalowe można dostrajać w czasie rzeczywistym [6].

Zastosowanie przeszukiwania z opóźnieniem fazowym lub czasowym pozwala na skierowanie anteny pod odpowiednim kątem bez fizycznej zmiany położenia anteny, co pokazano schematycznie na Rys. 3 [5].



Rys. 3. Układ antenowy [5].

Z danych literaturowych wynika, że mikrofalowe **przyrządy ferroelektryczne przewyższają** zarówno przyrządy ferrytowe jak i półprzewodnikowe waraktory szerokością zakresu przestrajalności, zmniejszonymi stratami oporowymi i krótszymi czasami przełączania. W rezultacie strojone napięciem przesuwniki fazowe, kondensatory, generatory, filtry, linie opóźniające oraz wzmacniacze parametryczne wykorzystywane w technice mikrofalowej mogą odznaczać się znacznie lepszymi parametrami elektrycznymi (np. wspomniane już mniejsze

zapotrzebowanie energetyczne) i mogą być bardziej ekonomiczne pod względem praktycznego zastosowania (np. dzięki mniejszej i lżejszej konstrukcji) [4].

Główną przyczyną, z powodu której materiały ferroelektryczne **nie są jeszcze powszechnie wykorzystywane** w technice wysokich i bardzo wysokich częstotliwości jest wysoka wartość natężenia pola elektrycznego wymaganego do sterowania zmianami przenikalności elektrycznej oraz wysokie straty dielektryczne [7]. Dlatego też **niezwykle celowym** jest zastosowanie **cienkich warstw materiałów ferroelektrycznych**, które zapewniają osiągnięcie wysokich wartości natężenia pola elektrycznego przy niższych wartościach napięć roboczych oraz odznaczają się dodatkowymi zaletami takimi jak: lekkość i zwartość konstrukcji, niższe temperatury stosowane w procesie technologicznym i zgodność z technologią materiałów półprzewodnikowych [8].

Niestety, oprócz niewątpliwych zalet, cienkie warstwy ferroelektryczne posiadają i wady, do których należy odnieść zwykle duże wartości względnej przenikalności elektrycznej ($\epsilon_r > 1000$), względnie wysokie straty dielektryczne ($tg\delta > 0,02$) i degradacja właściwości ferroelektrycznych w strukturach hybrydowych [9, 10]. Dlatego też, wytworzenie cienkich warstw ferroelektrycznych przeznaczonych do pracy w zakresie mikrofalowym i odznaczających się odpowiednią przenikalnością elektryczną, dużą przestrajalnością i małymi stratami dielektrycznymi jest zadaniem **niezwykle aktualnym**.

Niniejsza praca poświęcona jest opracowaniu technologii wytwarzania cienkowarstwowego materiału ferroelektrycznego na bazie tytanianu baru strontu $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ (BST) o właściwościach zmodyfikowanych pod kątem ich zastosowania do budowy przyrządów elektronicznych wykorzystywanych w technice wysokich i bardzo wysokich częstotliwości. Powszechnie wiadomo [np. 8, 11, 12], że modyfikowanie właściwości cienkich warstw możliwe jest między innymi poprzez domieszkowanie donorowe lub akceptorowe.

W niniejsze pracy Autorka podjęła próbę modyfikacji właściwości cienkich warstw tytanianu baru strontu domieszką akceptorową, którą stanowił tlenek magnezu MgO. Wpływ tlenku magnezu można rozpatrywać w dwóch kategoriach: po pierwsze, wpływ atomów Mg na strukturę BST; po drugie, wpływ wyodrębnionej fazy MgO na właściwości nowo powstałego materiału.

Badania struktury, mikrostruktury, właściwości elektrofizycznych cienkich warstw tytanianu baru strontu modyfikowanych akceptorową domieszką magnezu (BST - MgO), optymalizacja technologii wytwarzania oraz zastosowanie cienkich warstw BST - MgO, znajduje się w zakresie tematyki pracy naukowo-badawczej prowadzonej w Zakładzie Elektroceramiki Funkcjonalnej, Katedry Materiałoznawstwa Uniwersytetu Śląskiego, w którym wykonano niniejszą pracę. Bazując na doświadczeniu własnym i pracy zespołu Autorka niniejszej

dysertacji podjęła próbę opracowania nowego cienkowarstwowego materiału ferroelektrycznego, wykorzystując w celu optymalizacji parametrów strukturalnych, dielektrycznych, mechanicznych cienkich warstw tytanianu baru strontu, ideę materiału domieszkowanego domieszką akceptorową – MgO.

W wyniku przeprowadzonej pracy Autorka opracowała proces technologiczny wytwarzania cienkich warstw materiałów ferroelektrycznych oparty o metodę zol-żel [13 - J.Orkisz (Czuber) et al.] oraz wyhodowała cienkie warstwy elektroceramiczne na bazie tytanianu baru strontu bez domieszek oraz z modyfikowanym domieszką akceptorową składem chemicznym [14 - J.Czuber (Orkisz) et al.,]. Ponadto, Autorka zbadała wpływ warunków technologicznych na strukturę, mikrostrukturę, właściwości dielektryczne [15 - J.Czuber (Orkisz) et al.] i nanomechaniczne [16 - J.Czuber (Orkisz) et al.] wytworzonych warstw.

2. ANALIZA STANU WIEDZY W ZAKRESIE TEMATU PRACY

2.1. SPOSOBY POPRAWY WŁAŚCIWOŚCI DIELEKTRYCZNYCH WARSTW BST

Ferroelektryki o strukturze typu perowskitu takie jak SrTiO_3 (ST) i $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) stanowią grupę materiałów niezwykle atrakcyjnych pod względem zastosowania w mikrofalowych urządzeniach przestrajalnych napięciowo i znajdujących zastosowanie w układach łączności bezprzewodowej [17].

W celu praktycznego zastosowania cienkich warstw BST w przestrajalnych (sterowanych) napięciowo urządzeniach techniki mikrofalowej takich jak np. linie opóźniające, filtry, generatory, waraktory czy przesuwniki fazowe właściwości dielektryczne i izolacyjne warstwy muszą spełniać szereg krytycznych wymagań. Wymagania te obejmują [18]:

- mały tangens kąta strat dielektrycznych w całym zakresie stosowanych napięć,
- dużą wartość przestrajalności napięciowej przenikalności elektrycznej,
- wartość przenikalności elektrycznej nie przekraczającą $\epsilon' < 500$ – wymaganie wynikające z konieczności dopasowania impedancji falowej,
- małe wartości prądu upływu,
- warstwa musi być jednofazowa o gęstej mikrostrukturze i minimalnej ilości defektów, silnie związana z podłożem i elektrodami przewodzącymi,
- powierzchnia warstwy powinna być gładka, wolna od rys i pozbawiona pęknięć,
- granica rozdziału warstwy – podłoże musi być stabilna termicznie zarówno w temperaturze procesu technologicznego jak i w warunkach eksploatacyjnych.

Z punktu widzenia elektroniki mikrofalowej interesującą właściwością ferroelektryków jest silna zależność przenikalności elektrycznej mierzonej w zmiennym polu elektrycznym w zależności od natężenia przyłożonego stałego pola elektrycznego. Zależność ta określa stosunek zmian przenikalności dielektrycznej materiału względem wartości przenikalności dielektrycznej bez zadanego pola elektrycznego i nazywana jest przestrajalnością napięciową (κ), opisywaną równaniem (2) [19]:

$$\kappa = \frac{\epsilon'(0) - \epsilon'(E_{\max})}{\epsilon'(0)} \quad (2)$$

gdzie:

$\epsilon'(0)$ - przenikalność elektryczna materiału bez przyłożonego zewnętrznego stałego pola elektrycznego,

$\varepsilon'(E_{max})$ - przenikalność elektryczna w warunkach przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego o maksymalnym natężeniu.

Niestety, tangens kąta strat dielektrycznych ($tg\delta$) ferroelektryków nie jest pomijalnie mały jak ma to miejsce w przypadku dielektryków mikrofalowych o małej przenikalności elektrycznej. Zarówno $tg\delta$ jak i przestrajalność (κ) są zależne od wartości przenikalności elektrycznej. Zwykle, im większa jest przenikalność elektryczna tym większe są zarówno przestrajalność jak i straty dielektryczne [20]. Dlatego też często stosowanym parametrem oceny jakości materiału do zastosowań mikrofalowych jest współczynnik jakości FOM (*figure of merit*), opisywany równaniem (3):

$$FOM = \frac{\kappa}{tg\delta} = \frac{\varepsilon'(0) - \varepsilon'(E_{max})}{\varepsilon'(0) \times tg\delta} \quad (3)$$

gdzie:

κ - przestrajalność,

$tg\delta$ - tangens kąta strat dielektrycznych,

ε' - przenikalność elektryczna.

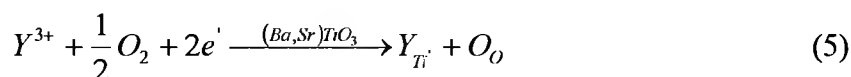
Należy zauważyć, że cienkie warstwy BST bez domieszek modyfikujących osiągają przestrajalność rzędu $\kappa=50\%$ przy napięciu sterującym (polaryzującym) $U<10V$, którego wartość jest zgodna z wymaganiami napięciowymi współczesnych układów półprzewodnikowych. Niestety ceną za osiągnięcie wysokiej wartości przestrajalności są wysokie straty dielektryczne ($tg\delta>0,02$) [18].

W celu zmniejszenia strat dielektrycznych i przenikalności elektrycznej podejmowane są, między innymi, próby wytwarzania kompozytów zawierających ferroelektryk oraz materiał dielektryczny odznaczający się małymi stratami dielektrycznymi i małą, nieprzestrajalną napięciowo przenikalnością elektryczną [21]. Taki kompozyt typu ferroelektryk - liniowy dielektryk charakteryzuje się zmodyfikowanymi właściwościami elektrycznymi spowodowanymi dwoma zjawiskami, a mianowicie (1) wzajemnym domieszkowaniem komponentów kompozytu oraz (2) zmianą rozkładu pola elektrycznego pomiędzy dwoma składnikami kompozytu [20]. Kompozyty ceramiczne składające się z ferroelektrycznego $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ i nieferroelektrycznego, odznaczającego się małą stratnością dielektryczną tlenku magnezu (MgO) charakteryzują się znacznie zmniejszoną wartością przenikalności elektrycznej i małymi stratami dielektrycznymi w porównaniu z czystym BST [22] w szerokim zakresie częstotliwości od 100Hz do 10 GHz [23].

Dane literaturowe [11, 18, 24, 25] dowodzą, że stosując dotowanie niewielką ilością

domieszki można radykalnie zmodyfikować właściwości materiałów ferroelektrycznych takich jak BST. Dotyczy to zwłaszcza zastosowania domieszek typu akceptorowego, do których możemy zaliczyć: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Al^{2+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} oraz Sc^{3+} . Jony domieszki akceptorowej zajmują miejsce w podsięci B w strukturze typu perowskitu ($A^{2+}B^{4+}O_3^{-2}$), obniżając straty dielektryczne.

Mechanizm takiego zachowania opiera się na tezie, że jony o ładunku mniejszym niż $4+$ mogą zastępować Ti^{4+} i zachowywać się jak akceptory. Domieszki akceptorowe zapobiegają redukcji Ti^{4+} do Ti^{3+} przez neutralizowanie donorowego działania wakansów tlenowych (V_O). Wolne elektrony, powstające w wyniku generacji wakansów tlenowych, mogą dokonywać przeskoków pomiędzy różnymi jonami tytanu zapewniając tym samym mechanizm powstawaniu strat dielektrycznych. Natomiast jon domieszki niosąc ze sobą dodatkowe ładunki ujemne kompensuje ładunki dodatnie wakansów tlenowych. W rezultacie koncentracja swobodnych elektronów ulega zmniejszeniu zgodnie z poniższymi równaniami (4) i (5) (zapisanymi dla jonu domieszki itru Y) [26]:



W rezultacie, kompensacja wakansów tlenowych, polegająca na redukcji zarówno ich ilości jak i zmniejszeniu koncentracji elektronów swobodnych odpowiednią ilością domieszek akceptorowych wpływa na obniżenie strat dielektrycznych [18, 26].

Prowadzone współcześnie badania naukowe, których celem jest poprawa, udoskonalenie właściwości dielektrycznych cienkich warstw BST, tzn. zwiększenie przestrajalności i zmniejszenie strat dielektrycznych wskazują takie kierunki działania jak np.: kontrolowany wpływ na teksturę hodowanych warstw [27], kształtowanie granicy rozdziału warstwa – elektrody [27], wpływ/sterowanie stanem naprężeń mechanicznych w warstwie [28, 29], modyfikację mikrostruktury, morfologii powierzchni i składu chemicznego [30, 31].

Warto zauważyć, że spośród wyżej wymienionych sposobów kształtowania właściwości dielektrycznych warstw dwa z nich, a mianowicie wpływ na teksturę warstw oraz modyfikacja stanu naprężeń mechanicznych w warstwach powodują znaczącą poprawę odpowiedzi dielektrycznej cienkich warstw BST [32]. Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że warstwy odznaczające się uprzywilejowaną orientacją krystalograficzną lub warstwy epitaksjalne odznaczają się właściwościami materiałowymi przydatnymi do zastosowania w technice mikrofalowej. Jak wiadomo [33], obecność wysokokątowych granic ziarnowych

zwiększa straty dielektryczne i w rezultacie ogranicza osiągi przyrządów. Na przykład, wysoka przestrajalność, przejawiająca się w 4-krotnej zmianie pojemności, oraz wysoka gładkość powierzchni (chropowatość $R_{rms}=1,5-1,7\text{nm}$) warstw BST odznaczających się uprzywilejowaną orientacją (100) i wytworzonych metodą rozpylania katodowego nie przekłada się niestety na odpowiednio niskie wartości współczynnika strat dielektrycznych [30]. Z kolei epitaksjalne warstwy BST wyhodowane metodą rozpylania laserowego (PLAD) odznaczały się albo wysoką przestrajalnością przenikalności elektrycznej (4:1) albo też niskimi stratami dielektrycznymi ale – co warto podkreślić – nigdy jednocześnie [34]. Wskazuje to na fakt, że naprężenia mechaniczne są odpowiedzialne za ograniczenie możliwości jednoczesnego osiągnięcia wysokiej przestrajalności i niskich strat dielektrycznych w epitaksjalnych warstwach BST.

Wpływ na stan naprężeń mechanicznych w warstwach, a w rezultacie wpływ na poprawę właściwości dielektrycznych można osiągnąć także poprzez wytworzenie buforowych warstw pośrednich na granicy podłoża – warstwa BST. Tego rodzaju podejście jest niezwykle przydatne w przypadku dużej rozbieżności stałych sieciowych podłoża i warstwy. Na przykład, niedopasowanie sieciowe pomiędzy podłożem z tlenku magnezu MgO (zgodnie z kartą PDF Nr 045-09646: struktura regularna, grupa przestrzenna nr 225, $a=4,2112\text{ Å}$) i warstwą $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ (zgodnie z kartą PDF Nr 034-0411: struktura regularna, grupa przestrzenna nr 221, $a=3,965\text{ Å}$) wynosi 6,2%.

Sposób minimalizacji naprężeń rozciągających w epitaksjalnie hodowanych warstwach $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ na podłożu MgO (001) poprzez wytworzenie na granicy rozdziału podłoża – warstwa BST cienkiej warstwy pośredniej o zmiennym składzie chemicznym $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,1-0,7$) wykorzystano w pracy [28]. Maksymalną przestrajalność $\kappa=61\%$ (dla $E_{max}=80\text{ kV/cm}$, i pola pomiarowego o częstotliwości $\nu=1\text{MHz}$), wysoką wartość przenikalności elektrycznej $\epsilon'=1180$ i straty dielektryczne $\text{tg}\delta\sim 0,02$ osiągnięto przy zastosowaniu warstwy pośredniej o niskiej zawartości Sr ($x=0,3$). Natomiast, dla wyższej koncentracji Sr ($x=0,7$) w warstwie pośredniej wartości osiągniętych parametrów były następujące: $\kappa\sim 25\%$, $\epsilon'\sim 500$, $\text{tg}\delta=0,009$ [28].

Podobne wyniki zostały zaobserwowane w przypadku zmiany grubości warstwy pośredniej. Wysoką przestrajalność ($\kappa=53\%$) oraz wysoką przenikalność elektryczną ($\epsilon'=1180$) otrzymano w przypadku zastosowania warstwy pośredniej o grubości $h=10\text{nm}$ i składzie chemicznym $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ wyhodowanej na podłożu z pokrytego platyną krzemu (Pt-Si). Niestety, przy tej grubości warstwy pośredniej straty dielektryczne były stosunkowo wysokie i wynosiły $\text{tg}\delta=0,015$ [27].

Omówione powyżej rezultaty prac naukowych wskazują, że wyraźnemu zwiększeniu przestrajalności przenikalności elektrycznej warstw BST towarzyszą wysokie wartości

przenikalności ($\varepsilon' \gg 500$) oraz duże straty dielektryczne ($\tan \delta > 0,01$). W przypadku zakładanego zastosowania warstw do budowy przestrajalnych napięciowo przyrządów mikrofalowych zarówno wysoka wartość przenikalności elektrycznej (powodująca niedopasowanie impedancyjne z planarnymi zintegrowanymi obwodami mikrofalowymi, skutkujące zmniejszeniem efektywności przesyłania mocy sygnału i obniżeniem wydajności pracy układu) jak i duże straty dielektryczne są niepożądane. Dlatego też koniecznym jest prowadzenie dalszych badań w celu optymalizacji procesów technologicznych wytwarzania cienkich warstw i jednoczesnego osiągnięcia obniżenia strat dielektrycznych i zwiększenia przestrajalności bez stosowania kompromisów wynikających konieczności dopasowania impedancji ($\varepsilon' < 500$) i stosowania niskich napięć sterujących ($U < 10V$).

2.2. WSPÓŁCZESNE METODY OSADZANIA CIENKICH WARSTW BST

W celu wyhodowania wysokiej jakości cienkich warstw złożonych materiałów tlenkowych należy wykorzystać takie metody technologiczne, które zapewnią stechiometryczny transfer składu chemicznego materiału źródłowego na podłoże lub pozwolą na precyzyjne sterowanie (z dokładnością do pojedynczej warstwy atomów) strumieniami osadzanych cząstek. Wymienione wymagania związane są przede wszystkim z wieloskładnikową budową typowych złożonych tlenków oraz z faktem, że wiele z tych materiałów nie odznacza się jednorodnym, liniowym składem [35]. Na przestrzeni kilkunastu ostatnich lat zostało rozwiniętych wiele metod otrzymywania cienkich warstw. Można je podzielić na trzy podstawowe kategorie [8]:

- fizyczne osadzanie z par: obejmujące osadzanie laserem impulsowym (PLAD), rozpylanie katodowe w polu wysokiej częstotliwości (rf sputtering), magnetronowe rozpylanie katodowe (magnetron sputtering), epitaksja molekularna (MBE),
- chemiczne osadzanie z roztworów: metoda osadzania z roztworów związków metaloorganicznych (MOSD), metoda rozkładu związków metaloorganicznych (MOD), metoda zol-żel,
- chemiczne osadzanie z par: metoda osadzania z par związków metaloorganicznych (MOCVD).

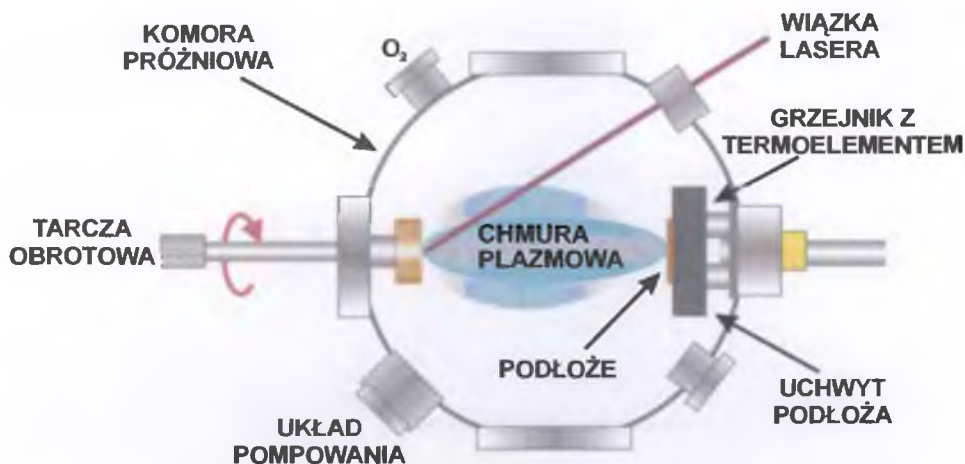
Do otrzymywania cienkich warstw wysokiej jakości od wielu lat stosowana jest technika osadzania laserem impulsowym (PLAD). Proces osadzania warstw przy wykorzystaniu lasera obejmuje cztery podstawowe etapy [36]:

- oddziaływanie promieniowania laserowego na tarczę (tzw. target),
- dynamiczną ablację (odparowanie) materiału,

- osadzanie odparowanych z powierzchni tarczy neutralnych atomów i jonów na podłożu,
- zarodkowanie i wzrost cienkiej warstwy na powierzchni podłoża.

Każdy z tych etapów ma ogromne znaczenie dla otrzymania jednorodnej warstwy o zadanym składzie stechiometrycznym i o jednolitej i gładkiej powierzchni.

Schemat układu osadzania cienkich warstw z wykorzystaniem metody PLAD przedstawiono na Rys. 4 [36].



Rys. 4. Schemat układu PLAD [36].

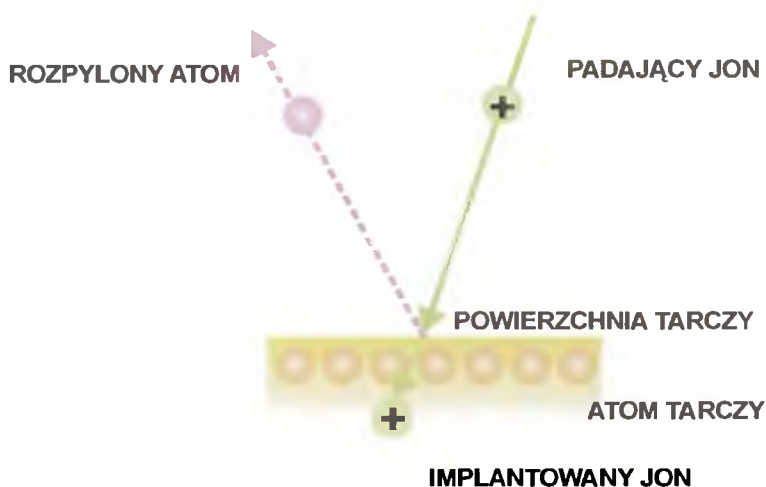
Metoda PLAD polega na skupieniu wiązki promieniowania laserowego na powierzchni tarczy (targetu). Przy wystarczająco wysokich gęstościach strumienia i krótkim czasie trwania impulsu (około $N=1\text{GW}$ w ciągu $t=25\text{ns}$), wszystkie składniki targetu, zostają szybko podgrzane do ich temperatury parowania. W wyniku oddziaływania silnego impulsu termicznego następuje odparowanie materiału z powierzchni targetu i wytworzenie chmury neutralnych atomów i jonów dodatnich i ujemnych, które następnie osadzając się na podłożu formują warstwę. [36].

Rozmiar plamki lasera i temperatura wytworzonej plazmy (silnie zjonizowanego gazu) mają znaczący wpływ na jednorodność warstwy. Odległość tarczy od podłoża jest parametrem, który decyduje o zasięgu kątowym odparowywanego materiału. Natomiast zarodkowanie i wzrost cienkiej warstwy zależy od wielu czynników m.in.: od gęstości, energii, stopnia jonizacji i rodzaju kondensującego materiału, jak również od temperatury i własności fizykochemicznych podłoża [36].

Wśród przykładów zastosowania techniki PLAD do wytwarzania cienkich warstw $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BST 50/50) domieszkowany magnezem można wymienić wyniki badań opublikowane w pracy [37]. Proces osadzania warstw przeprowadzono przy zastosowaniu lasera excimerowego KrF o następujących parametrach: częstotliwość cyklu - 5Hz, średnia energia pulsacji około 250 mJ. Wzrost warstw przeprowadzono przy temperaturze podłoża $T=650^\circ\text{C}$

oraz ciśnieniu tlenu 0,3 mbar przez 45 minut. Przykłady zastosowania nowoczesnej techniki laserowej [np. 34, 37, 38] do otrzymywania warstw tytanianu baru strontu wskazują na szerokie możliwości tej metody.

Gdy tarcza poddana jest bombardowaniu energetycznymi cząstkami takimi jak np. przyspieszone jony, atomy powierzchniowe tarczy podlegają rozpyleniu. Proces rozpylania jest wynikiem zderzeń między atomami powierzchni tarczy i energetycznymi cząstkami – zgodnie ze schematem pokazanym na Rys. 5. Oprócz neutralnych atomów z powierzchni tarczy emitowane są także jony i elektrony. Rozpylone cząsteczki materiału tarczy kondensują w postaci warstwy na podłożu [8].



Rys. 5. Schemat procesu rozpylania katodowego [8].

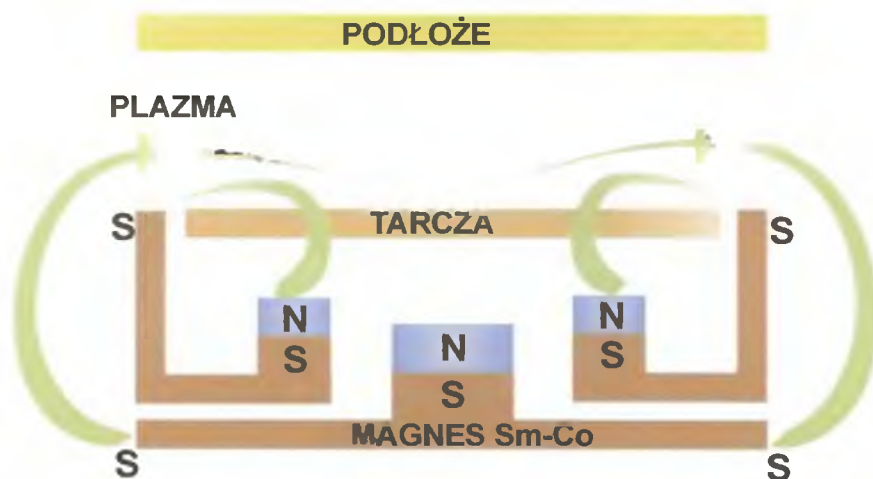
Powyższy proces – proces rozpylania katodowego – można przeprowadzić wykorzystując do bombardowania tarczy dodatnie jony ciężkiego gazu roboczego (zwykle argonu) powstałe w plazmie wyładowania jarzeniowego. Target podłączony do ujemnego bieguna źródła zasilania stanowi katodę, natomiast uchwyt podłoża stanowi anodę układu i zwykle ustawiony jest naprzeciwko katody [8].

W przypadku gdy rozpylaniu podlega materiał będący izolatorem zwykła metoda rozpylania katodowego nie ma zastosowania. Powodem jest niemożność neutralizacji ładunku gromadzącego się na powierzchni tarczy. Wówczas stosowana jest metoda rozpylania w polu wysokiej częstotliwości [8].

Zwiększenie intensywności procesu rozpylania katodowego osiągane jest przy zastosowaniu pola magnetycznego skierowanego prostopadle do linii sił pola elektrycznego. Taki proces nosi nazwę rozpylania magnetronowego. Schemat układu zawierający przekrój wyrzutni magnetronowej przedstawiono na Rys. 6.

Zastosowania rozpylania magnetronowego w polu wysokiej częstotliwości do wzrostu i hodowli cienkich warstw tytanianu baru strontu znajduje szerokie zastosowanie [np. 39, 40, 41]. Parametry technologiczne procesu hodowli warstw BST przy pomocy

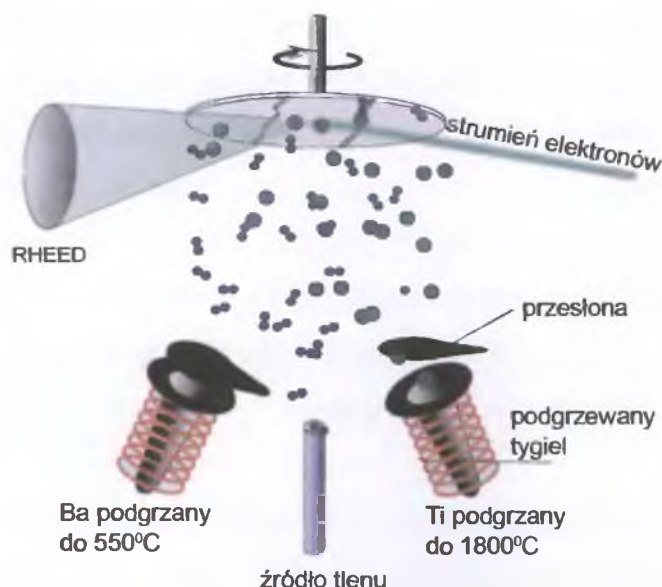
rozpylania magnetronowego są następujące: ciśnienie gazów pozostałościowych $p_0=5 \times 10^{-4}$ Pa, ciśnienie gazu roboczego (mieszanina tlenu i argonu) $p=0,1$ Pa, temperatura podłoża $T_S=400$ °C. Końcowa krystalizacja warstw BST przeprowadzana jest przy pomocy wyżarzania w piecu w atmosferze tlenu w $T=750$ °C przez $t=10$ min [39].



Rys. 6. Schemat układu do rozpylania magnetronowego [8].

Epitaksja molekularna (epitaksja z wiązki molekularnej - MBE) [42] jest metodą wzrostu warstw, która pozwala na budowanie struktury krystalicznej hodowanej cienkiej warstwy z dokładnością do pojedynczej warstwy atomowej. Dokładność taką uzyskuje się poprzez sterowanie i kontrolę wiązek molekularnych składników warstwy wytworzonych przez parowanie termiczne w próżni. Wiązki molekularne skierowane zostają na podgrzewane podłoże, na którym w wyniku zachodzących reakcji chemicznych i procesu krystalizacji formuje się warstwa o pożądanym składzie chemicznym. Schematyczne przedstawienie elementów typowego układu do wzrostu warstw metodą MBE przedstawiono na Rys. 7.

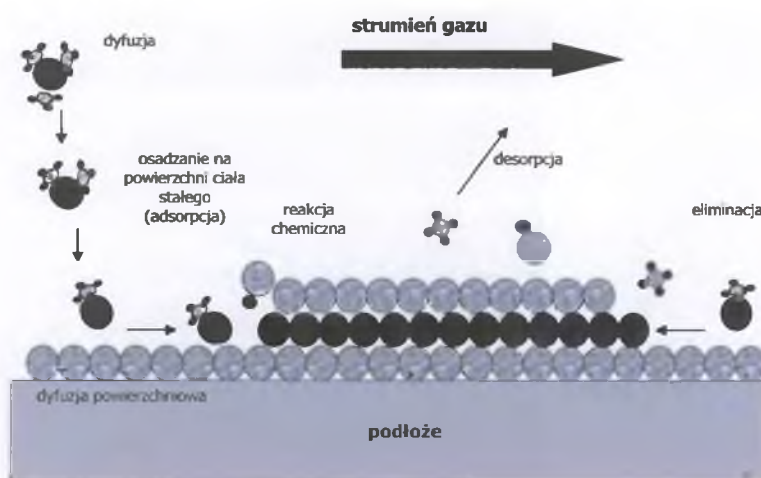
W celu osiągnięcia równomiernego osadzenia składnika metalicznego (zielone punkty na Rys. 7) podłoże wprowadzone jest w ruch obrotowy. Pozwala to jednocześnie na przeprowadzenie pełnej charakterystyki strukturalnej rosnącej warstwy przy pomocy odbiciowej dyfrakcji szybkich elektronów (metoda RHEED). Składniki metalowe odparowywane są z ogrzewanych tygli wyposażonych w przesłony co pozwala na precyzyjnie dozowanie ilości odparowanego materiału formującego wiązkę molekularną. Tlen dostarczany jest do komory reakcyjnej poprzez dyszę (niebieskie punkty na Rys. 7).



Rys. 7. Elementy składowe typowego układu MBE [35].

Metodę MBE zastosowano między innymi do otrzymywania warstw tytanianu baru strontu o składzie chemicznym $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ [43]. Bar i stront odparowywano z tygli PBN podczas gdy Ti odparowywano z tygla Ta. Wzrost epitaksjalny tlenków uzyskano podczas jednoczesnego odparowywania Ba, Sr i Ti w atmosferze o kontrolowanej zawartości tlenu. Formowane wiązki molekularne zapewniły wzrost stechiometrycznej warstwy $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ z prędkością $1\text{\AA}/\text{min}$. Wyhodowane warstwy BST poddano szczegółowym badaniom mikrostruktury i właściwości dielektrycznych w układzie planarnym.

Metoda osadzania z par związków metaloorganicznych (MOCVD) stosowana do otrzymywania cienkich warstw BST jest techniką syntezy cienkich warstw opartą na reakcji chemicznej substancji chemicznych nazywanych prekursorami metaloorganicznymi. Na Rys. 8 przedstawiono mechanizm wzrostu cienkiej warstwy w systemie MOCVD [44]



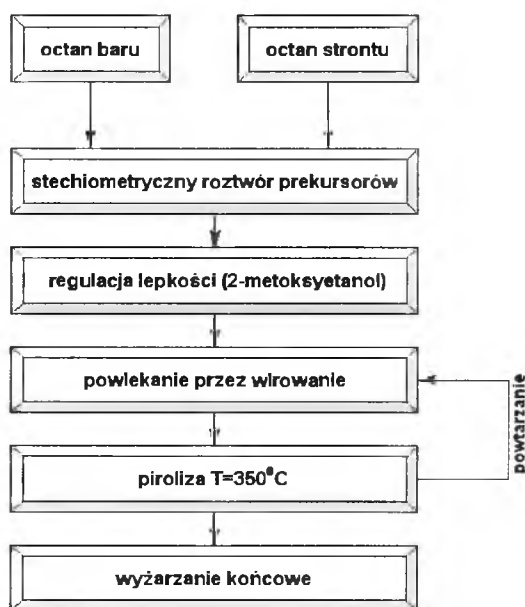
Rys. 8. Mechanizm wzrostu cienkiej warstwy w technice MOCVD [44].

Prekursory metaloorganiczne w postaci pary są doprowadzane do reaktorów próżniowych najczęściej wspólnie z gazem redukującym (H_2) oraz gazem źródłowym (np. utleniaczem). Wskutek zachodzących na powierzchni podłoża lub w jego sąsiedztwie reakcji chemicznych dwóch lub więcej gazowych substratów wyjściowych tworzone są cienkie warstwy oraz lotne produkty uboczne przy zastosowaniu różnych postaci energii (ciepła, plazmy, światła) [44].

W celu wytworzenia warstw BST stosowana jest również metoda osadzania z roztworów związków metaloorganicznych (MOSD) [45]. Metoda MOSD odznacza się takimi zaletami jak zapewnienie jednorodności roztworu i kondensatu, oraz łatwość sterowania składem stechiometrycznym.

Jako prekursorów, w metodzie MOSD [45], użyto octanu baru i octanu strontu, które rozpuszczono w rozpuszczalniku (kwas octowy) a następnie mieszano, aż do uzyskania klarownego homogenicznego roztworu. W celu uzyskania roztworu prekursorów o odpowiedniej lepkości i napięciu powierzchniowym dodano 2-metoksyetanolu. Domieszkę akceptorową dodano do roztworu w postaci octanu magnezu. Częstki stałe zostały usunięte z roztworu poprzez zastosowanie membrany filtracyjnej o porowatości $0,2\mu m$. Tak przygotowany roztwór nanoszono na podłoża przez wirowanie. Po każdym nałożeniu osadzoną powłokę poddawano pirolizie. Proces pirolizy przeprowadzono w temperaturze $T=350^{\circ}C$ przez czas $t=10$ minut w celu odparowania rozpuszczalników i części organicznych. Proces powlekania i pirolizy powtarzano, aż do uzyskania warstwy o grubości $d=165nm$. Końcowe wyżarzanie przeprowadzono w atmosferze tlenu w temperaturze $T=750^{\circ}C$ [45].

Etapy procesu technologicznego wytwarzania cienkich warstw $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ (BST 60/40) z domieszką 1% molowych MgO metodą MOSD pokazano na Rys. 9.



Rys. 9. Etapy procesu technologicznego wytwarzania cienkich warstw BST domieszkowanych MgO metodą MOSD [45].

2.3. MATERIAŁ BADAŃ

2.3.1. Charakterystyka podstawowych właściwości BST

Tytanianu baru (BaTiO_3) od szeregu lat (początkowe lata 1950) wzbudza niesłabnące zainteresowanie naukowe oraz aplikacyjne ze względu na możliwość zastosowania do budowy kondensatorów ceramicznych o wysokiej przenikalności elektrycznej, przestrajalnych przesuwników fazowych czy też elementów odznaczających się dodatnim temperaturowym współczynnikiem rezystancji (elementy PTCR) [46].

Tytanian baru znany jest jako typowy materiał ferroelektryczny odznaczający się trzema przemianami fazowymi: (i) przemianą fazową pierwszego rodzaju ze stanu ferroelektrycznego do stanu paraelektrycznego (przemiana struktury regularnej w tetragonalną), występującą w temperaturze $T_C=120\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ (zwanej temperaturą Curie), (ii) fazową przemianą strukturalną tetragonalno-rombową, zachodzącą w temperaturze $T\approx 5\text{ }^\circ\text{C}$ oraz (iii) rombowo-romboedryczną fazową przemianą strukturalną zachodzącą w okolicach $T=-80\text{ }^\circ\text{C}$, którym towarzyszą ostre maksima na temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej [47, 48]. Jednakże jako podstawowe ceramiczne tworzywo ferroelektryczne, tytanian baru jest bardzo rzadko stosowany w czystej postaci. Poprzez wprowadzenie do tytanianu baru niewielkich ilości domieszek o charakterze donorowym lub akceptorowym można osiągnąć korzystne zmiany szeregu jego właściwości. Częściowe podstawienie jonów Ba lub Ti wywołuje modyfikację charakteru fizycznego przemiany fazowej paraelektryk-ferroelektryk (zmiana ostrej, punktowej przemiany fazowej w tzw. rozmytą przemianę fazową) oraz temperatury Curie [49, 50]. Daje to możliwość kształtowania właściwości elektrycznych i optycznych BaTiO_3 w szerokim zakresie w celu spełnienia wymagań różnorodnych zastosowań praktycznych, zwłaszcza w elektronice.

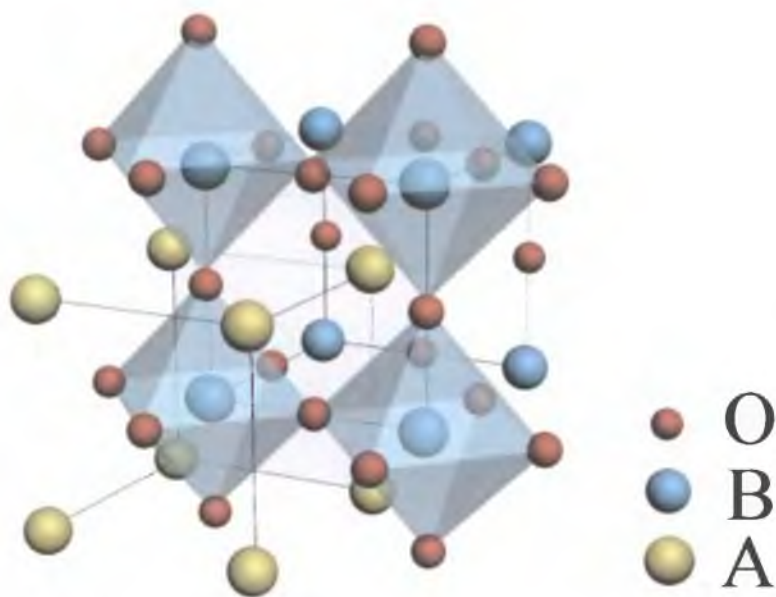
Dodanie tytanianu strontu (SrTiO_3), cyrkonianu baru (BaZrO_3) lub tytanianu cyny (SnTiO_3) powoduje przesunięcie temperatury Curie w stronę niskich temperatur [51]. Szereg domieszek takich jak np. CaTiO_3 lub MgTiO_3 powoduje „spłaszczenie” charakterystyki przenikalności elektrycznej od temperatury w okolicy punktu Curie, powodując tym samym zmniejszenie współczynnika temperaturowego przenikalności elektrycznej (co jest korzystne dla szeregu zastosowań np. w elektronice mikrofalowej). Wprowadzane domieszki dobiera się tak aby tworzyły roztwór stały z tytanianem baru lub też modyfikowały granice międzyziarnowe w polikrystalicznym spieku ceramicznym [48].

W niniejszej pracy doktorskiej jako materiał badań wybrano roztwór stały tytanianu baru (BaTiO_3) i tytanianu strontu (SrTiO_3) opisywany wzorem $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{--}x\text{SrTiO}_3$ lub $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST). Tytanian baru strontu tworzy roztwór stały w pełnym zakresie koncentracji x [47].

Przejawiane przez BST takie właściwości jak m.in. wysoka wartość przenikalności elektrycznej, małe straty dielektryczne, dobra stabilność cieplna i dobre właściwości wysokoczęstotliwościowe stwarzają szerokie możliwości praktycznego zastosowania BST m.in. do budowy pamięci ferroelektrycznych (DRAM), kondensatorów obejściowych, detektorów promieniowania podczerwonego oraz do budowy przestrajalnych napięciowo przyrządów elektronicznych stosowanych w technice mikrofalowej [52].

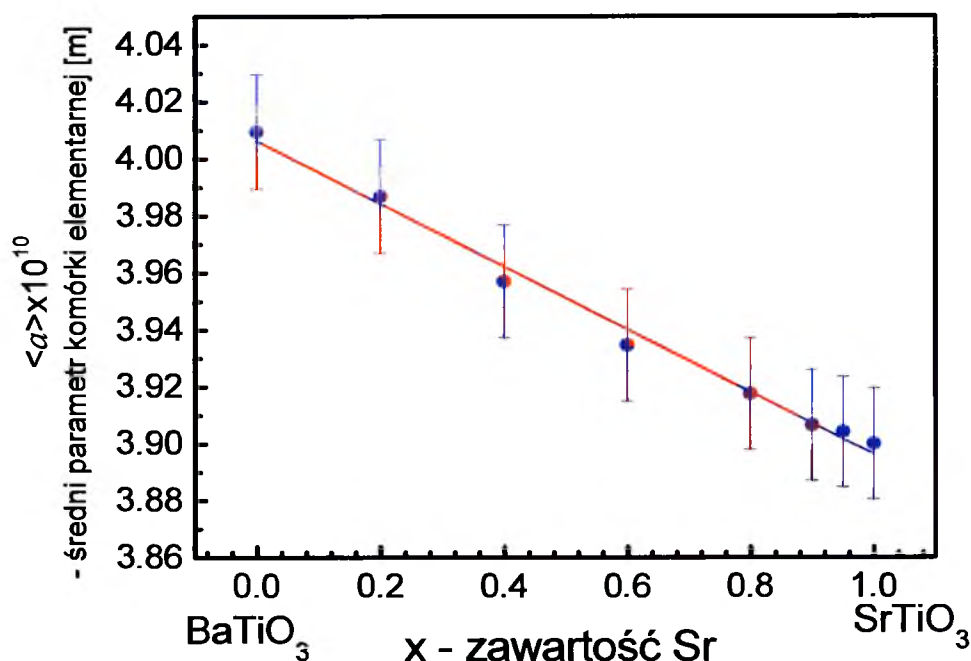
Tytanian baru strontu ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$) należy do grupy materiałów ceramicznych o strukturze typu perowskitu i wzorze ogólnym ABO_3 . W strukturze ABO_3 podsieć A może być obsadzana kationami na +1, +2, +3 stopniu utlenienia, podczas gdy podsieć B jest obsadzana kationami na +3, +4 lub +5 stopniu utlenienia. W podsieci A $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ znajdują się atomy baru i strontu (stopień utlenienia +2), a podsieć B obsadzona jest przez atomy tytanu (stopień utlenienia +4). Duże aniony tlenu O_2 - znajdują się na drugim stopniu utlenienia.

Rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ zostało pokazane na Rys. 10 [53].



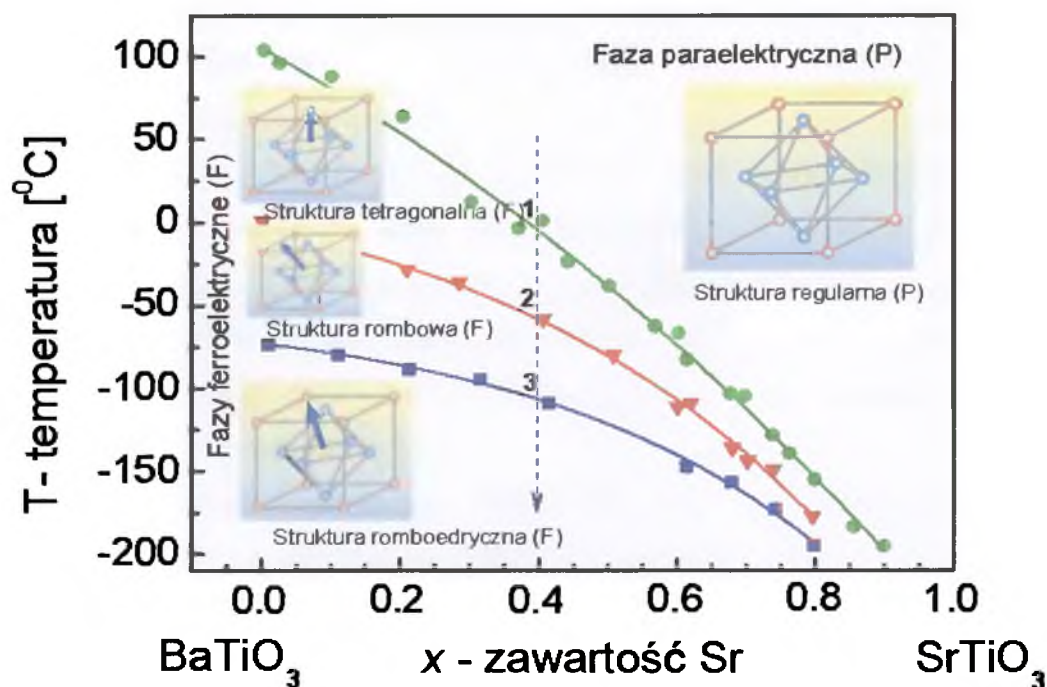
Rys. 10. Rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej ABO_3 : A – Ba/Sr; B – Ti.

Badania rentgenowskie $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ przeprowadzone w temperaturze pokojowej wskazują, że dla $x=0$ oraz $x=0,2$ struktura BST jest strukturą tetragonalną, podczas gdy dla $x=0,4; 0,6; 0,8; 0,9; 0,95$ i 1 BST odznacza się strukturą regularną [48]. Jak pokazano na Rys. 11, wraz ze wzrostem zawartości strontu maleje średni parametr komórki elementarnej $\langle a \rangle$. W omawianym przypadku dla $x=0$ i $x=0,2$ średni parametr komórki elementarnej obliczono jako $\langle a \rangle = (a^2 c)^{1/3}$ gdzie a i c są parametrami tetragonalnej komórki elementarnej. Powyższy fakt można przypisać mniejszemu w porównaniu z Ba^{2+} ($1,60\text{\AA}$ [54]) promieniowi jonowemu Sr^{2+} ($1,40\text{\AA}$ [54]).



Rys. 11. Zależność średniego parametru komórki elementarnej $\langle a \rangle$ od składu chemicznego (stosunku Ba/Sr) [48].

Struktura krystaliczna BST w znaczącym stopniu wpływa na właściwości tytanianu baru strontu. Przedstawiony na Rys. 12 wykres zależności temperatury przemian fazowych od składu chemicznego roztworu stałego $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ sporządzono na podstawie danych eksperymentalnych dotyczących materiałów ceramicznych i monokryształów [55, 56].



Rys. 12. Diagram fazowy BaTiO_3 - SrTiO_3 [55, 56].

Zależnie od składu chemicznego temperatura Curie $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (zielona krzywa na Rys. 12) zmienia się w zakresie od $T=-243^\circ\text{C}$ (dla $x=0$) do $T=127^\circ\text{C}$ (dla $x=1$). Dla interesującego nas składu chemicznego $\text{Ba}/\text{Sr} = 60/40$ ($x=0,4$) można zaobserwować trzy temperatury przemiany fazowej, a mianowicie:

- $T_C=-3^\circ\text{C}$ (punkt 1 Rys. 12) – przemiana fazowa P (struktura regularna) $\Leftrightarrow F$ (struktura tetragonalna),
- $T_{P1}=-53^\circ\text{C}$ (punkt 2 Rys. 12) – przemiana fazowa F (struktura tetragonalna) $\Leftrightarrow F$ (struktura rombowa),
- $T_{P2}=-98^\circ\text{C}$ (punkt 3 Rys. 12) – przemiana fazowa F (struktura rombowa) $\Leftrightarrow F$ (struktura romboedryczna).

Z powyższego wykresu wynika, że masowe materiały o składzie chemicznym $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ (BST60/40 – na Rys. 12 oznaczony przerywana linią) odznaczają się czterema różnymi stanami fazowymi, trzy z których są stanami ferroelektrycznymi z trzema różnymi temperaturami przemian fazowych.

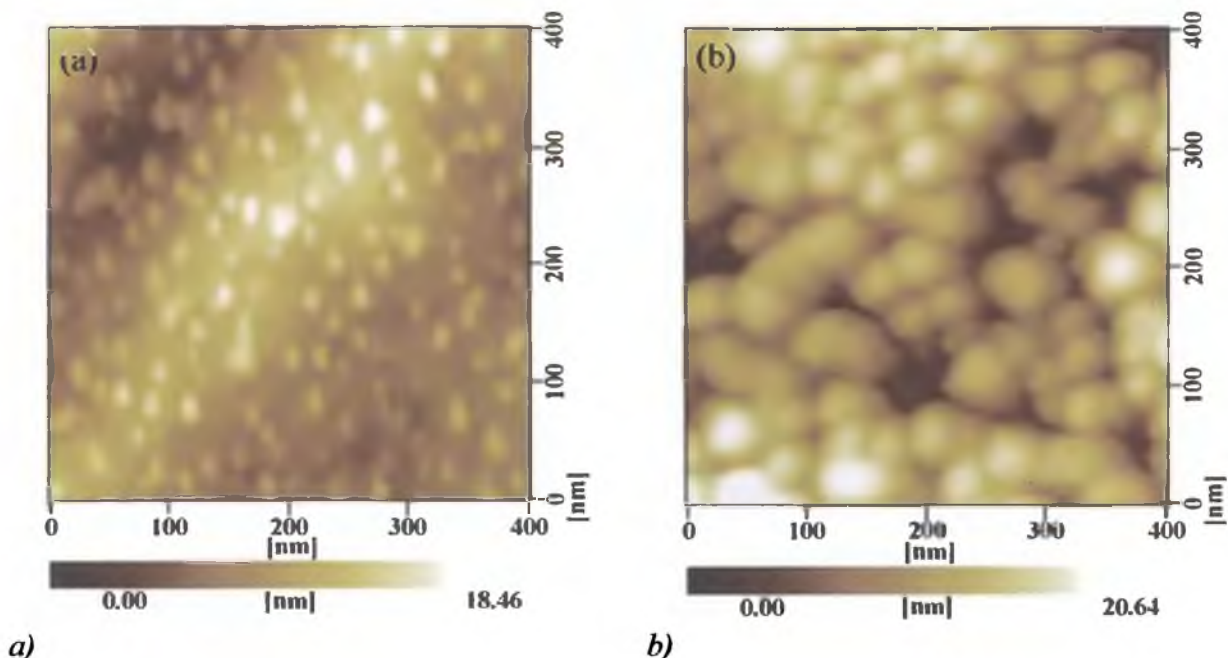
Na właściwości dielektryczne cienkich warstw BST, oprócz stosunku Ba/Sr i użytych domieszek wpływa wiele czynników takich jak temperatura wzrostu warstw, orientacja krystalograficzna, rozmiar ziaren, chemia defektów, wakansy tlenowe oraz stan naprężeń i odkształceń w warstwie spowodowany niedopasowaniem parametrów komórki elementarnej warstwy i podłoża, który modyfikuje położenia i drgania jonów [57].

Dane literaturowe przedstawione poniżej wskazują, iż cienkie warstwy tytanianu baru strontu o stosunku molowym $\text{Ba}/\text{Sr}=60/40$ odznaczają się morfologią powierzchni oraz właściwościami dielektrycznymi i ferroelektrycznymi dającymi możliwość zastosowania w przestrajalnych urządzeniach techniki mikrofalowej [41, 58]. Bardzo ważnym parametrem materiału przeznaczonego do zastosowań mikrofalowych są straty dielektryczne, które jak wiadomo są znacznie niższe w stanie paraelektrycznym niż w stanie ferroelektrycznym z powodu zaniku histerezy dielektrycznej [59]. Zakres temperaturowy stosowania anten i innych przyrządów działających w zakresie mikrofalowym wynosi na ogół $T=-40 \div +60^\circ\text{C}$ [3] i dlatego korzystnym jest tak dobrać skład chemiczny materiału aby w tym zakresie temperaturowym znajdował się w fazie paraelektrycznej.

Obrazy morfologii powierzchni warstw BST60/40 wyhodowanych przy pomocy rozpylania magnetronowego przedstawiono na Rys. 13 [41].

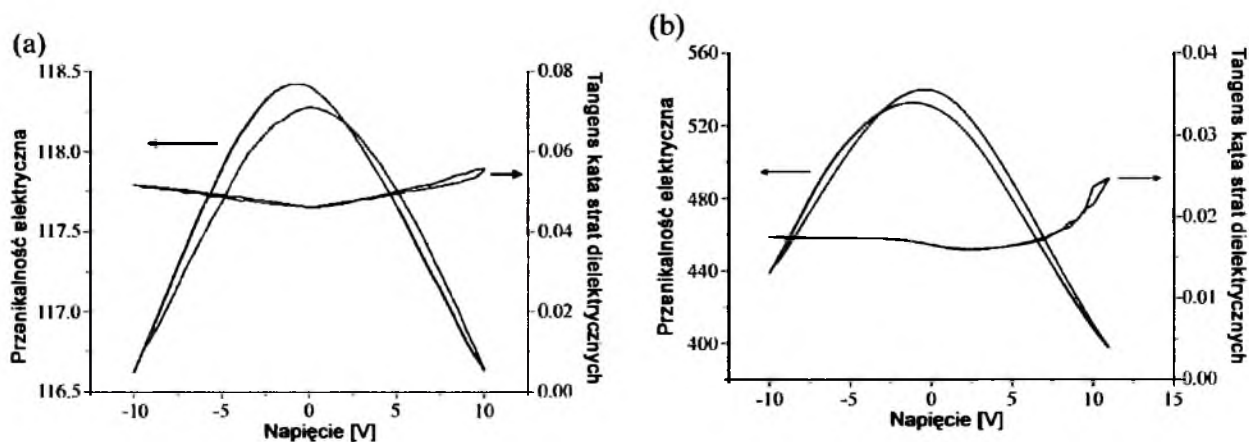
Z przeprowadzonej analizy obrazów otrzymanych metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) wynika, że otrzymano warstwy gładkie, gęsto upakowane i pozbawione pęknięć. Średnia wielkość ziarna przy temperaturze wyżarzania $T=500^\circ\text{C}$ wynosiła 12nm, natomiast przy temperaturze $T=650^\circ\text{C}$ wynosiła 35 nm. Chropowatość powierzchni warstw wyżarzanych

w temperaturze $T=500^{\circ}\text{C}$ wynosiła $R_a=3,09\text{nm}$, natomiast dla temperatury $T=650^{\circ}\text{C}$ - $R_a=3,46\text{nm}$. Zaobserwowano, iż w miarę wzrostu temperatury wyżarzania warstw zwiększała się zarówno chropowatość jak i średni rozmiar ziarna [41].



Rys. 13. AFM cienkich warstw BST60/40 wypalanych w temperaturze:
a) $T=500^{\circ}\text{C}$, b) $T=650^{\circ}\text{C}$ w czasie $t=10$ minut w atmosferze O_2 [41].

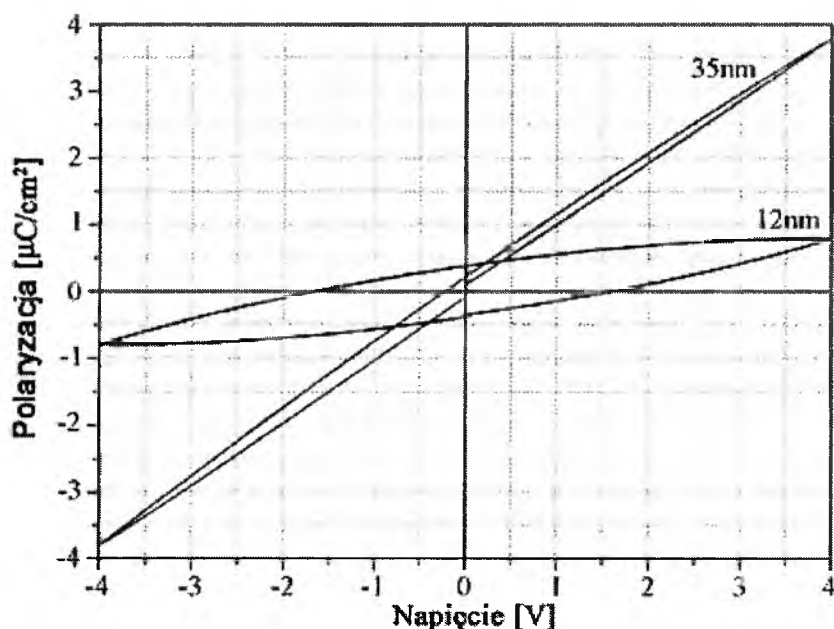
Przeprowadzono również analizę nieliniowych ferroelektrycznych właściwości cienkich warstw BST. Na Rys. 14 pokazano zależność przenikalności dielektrycznej (ϵ) i tangensa kąta strat dielektrycznych ($\text{tg}\delta$) od przyłożonego zewnętrznego napięcia prądu stałego (U). Stałą dielektryczną obliczono z pojemności badanej przy częstotliwości 1kHz [41].



Rys. 14. Charakterystyka zależności $\epsilon-U$ i $\text{tg}\delta-U$ dla cienkich warstw BST w $T=25^{\circ}\text{C}$:
a) temperatura wyżarzania $T=500^{\circ}\text{C}$, b) temperatura wyżarzania $T=650^{\circ}\text{C}$ [41].

Można zauważyć (Rys. 14), że zależność przenikalności elektrycznej od przyłożonego napięcia ($\epsilon-U$) wykazuje motylkowy charakter, co wskazuje na właściwości ferroelektryczne wyhodowanych cienkich warstw BST. Przestrzalność otrzymanych warstw BST (obliczona na podstawie danych odczytanych z Rys. 14) wyrażanych w temperaturze $T=500^{\circ}\text{C}$ wynosiła około $\kappa=2\%$ podczas gdy dla warstw po obróbce termicznej w $T=650^{\circ}\text{C}$ wzrosła do $\kappa=26\%$. Wzrost wartości maksymalnej przenikalności elektrycznej zaobserwowano w warstwach o większych rozmiarach ziaren. Można zauważyć, że straty dielektryczne (Rys. 14) nie zmieniają się znacząco wraz ze zmianą przyłożonego napięcia, natomiast wzrastają wraz ze zmniejszeniem się rozmiaru ziarna, który spowodowany jest niezupełną krystalizacją warstwy [41].

Zależność polaryzacji od przyłożonego zewnętrznego napięcia elektrycznego w temperaturze pokojowej dla warstw o różnym średnim rozmiarze ziaren przedstawiono na Rys. 15.



Rys. 15. Pętla histerezy ferroelektrycznej cienkich warstw BST dla różnej wielkości ziaren w temperaturze pokojowej [41].

Można zauważyć (Rys. 15), że w przypadku wzrostu średniej wielkości ziarna od $\langle d \rangle = 12\text{nm}$ do $\langle d \rangle = 35\text{nm}$ polaryzacja szczątkowa malała od $P_r = 0,379\mu\text{C}/\text{cm}^2$ do $P_r = 0,032\mu\text{C}/\text{cm}^2$, natomiast pole koercji zmieniało się w zakresie $E_c = 43,2\text{--}1,58\text{kV}/\text{cm}$.

Powyższe wykresy (Rys. 14 i Rys. 15) wskazują na różną strukturę domenową występującą w wyhodowanych warstwach [41]. Proces przełączania polaryzacji jest dużo łatwiejszy wewnątrz dużego ziarna niż wewnątrz małego ziarna [60]. Środek pętli histerezy dla cienkich warstw BST o wielkości ziarna $\langle d \rangle = 35\text{nm}$ nie jest położony przy zerowym polu, ale przesunął się w kierunku ujemnego pola. Przysunięcie pętli histerezy wynosiło około 1V, które jest zgodne ze zmianą zależności ($\epsilon-U$) pokazaną na Rys. 14 [41].

2.3.2. Charakterystyka podstawowych właściwości MgO

Drobnokrystaliczny tlenek magnezu (MgO) jest aktywny chemicznie, ma zasadowy charakter, reaguje z wodą oraz łatwo rozpuszcza się w kwasach. Spieczony MgO jest bardzo twardym materiałem. Jeśli chodzi o fizyczne właściwości wykazuje regularną strukturę (Rys. 16) o parametrze komórki elementarnej $a_0=4,212$ i wysoką temperaturę topnienia $T=2780^{\circ}\text{C}$. Tlenek magnezu wykazuje niską wartość przenikalności elektrycznej przy częstotliwości $\nu=17\text{kHz}$ $\epsilon=100$, $\nu=28\text{kHz}$ $\epsilon=110$ natomiast przy $\nu=34\text{kHz}$ $\epsilon=111$ oraz niskimi stratami dielektrycznym. Współczynnik rozszerzalności cieplnej równy $8,0 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$ w temperaturze $T=100^{\circ}\text{C}$ [61].



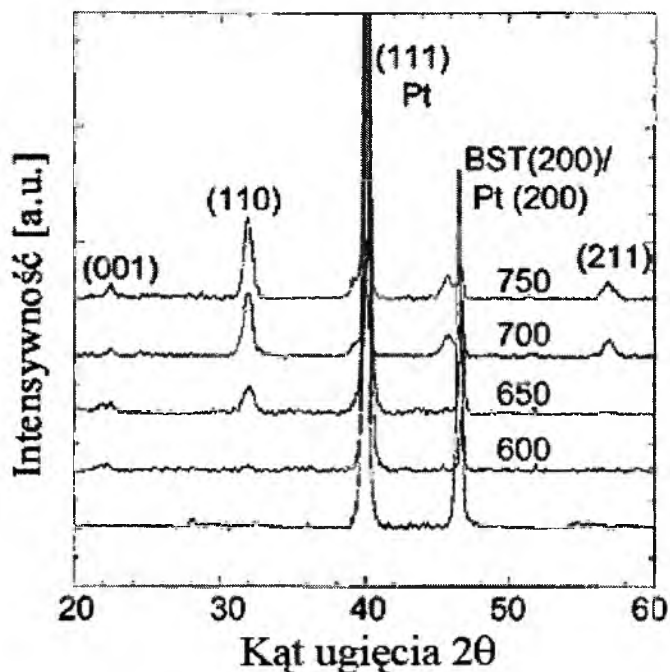
Rys. 16. Struktura krystaliczna MgO [61].

2.3.3. Charakterystyka właściwości cienkich warstw BST domieszkowanych MgO

Domieszkowanie cienkich warstw BST60/40 domieszką MgO jest interesujące ze względu na możliwość modyfikacji właściwości tytanianu baru strontu [62]. Literaturowe dane o modyfikacji właściwości cienkich warstw BST60/40 dotyczą wpływu akceptorowej domieszki MgO dodanej w stężeniach 1, 3, 5, 7, 10 i 20% molowych [24, 30, 62].

W przytoczonych poniżej pracach w celu otrzymania warstw zastosowano metodę MOSD – osadzania z roztworu metaloorganicznego, natomiast jako podłoża wykorzystano platynowany krzem.

Rezultaty analizy rentgenowskiej cienkich warstw BST60/40 domieszkowanych MgO w ilości 3% molowych i wyhodowanych metodą MOSD na podłożach z platynowanego krzemu pokazuje Rys. 17 [30].

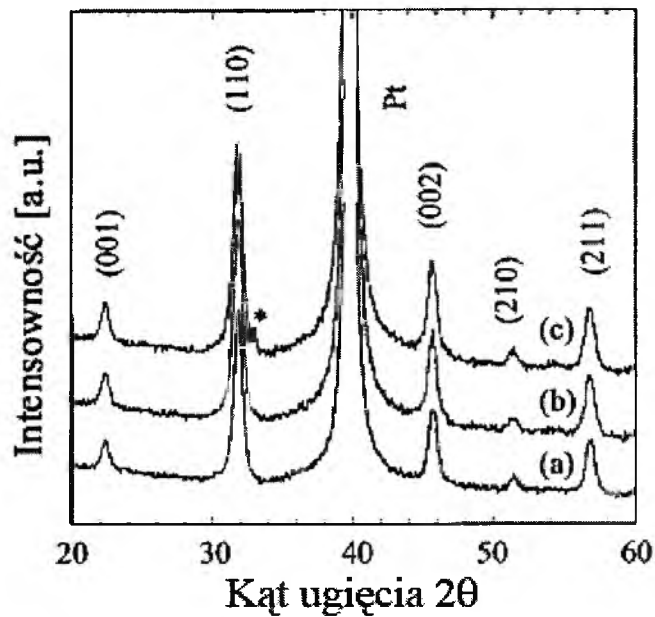


Rys. 17. Rentgenogram cienkich warstw BST - 3%MgO w zależności od temperatury wyżarzania w atmosferze tlenu w czasie $t = 60$ min [30].

Brak linii dyfrakcyjnych promieniowania rentgenowskiego dla próbki wyżarzanej w temperaturze $T = 600^{\circ}\text{C}$ wskazuje na amorficzność otrzymanej warstwy. Zwiększenie temperatury obróbki termicznej do temperatury $T = 650^{\circ}\text{C}$ powoduje częściową krystalizację hodowanych warstw. W miarę dalszego wzrostu temperatury wyżarzania można zauważyć wzrost intensywności linii dyfrakcyjnych, poprawę stopnia krystaliczności wytworzonych warstw a także wzrost średniego rozmiaru krystalitów (Rys. 17).

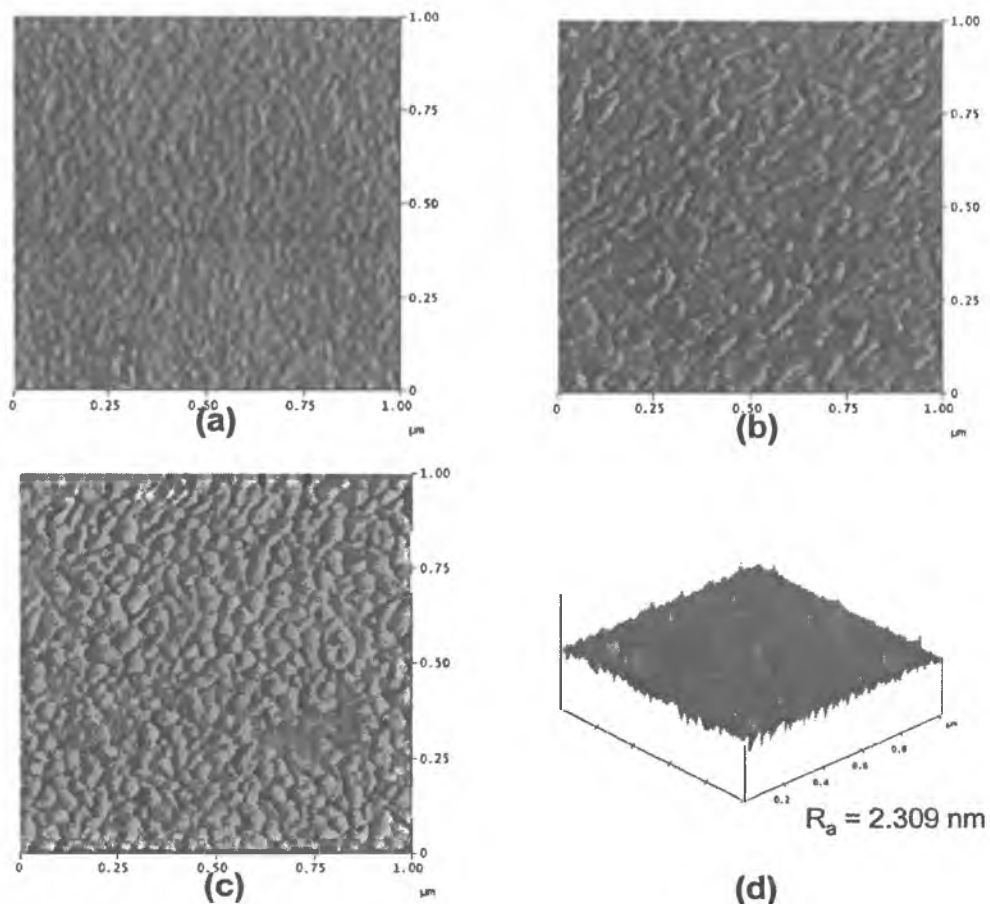
W zakresie temperaturowym $T = 650\text{--}750^{\circ}\text{C}$ nie zaobserwowano tworzenia się drugiej fazy a refleksy odbicia od poszczególnych płaszczyzn odpowiadają fazie perowskitowej BST. Stąd wniosek, iż otrzymane warstwy krystalizowały bezpośrednio w fazie perowskitowej bez formowania faz pośrednich. Może to wynikać z zastosowanej metody obróbki termicznej, w której cienkie warstwy były wprowadzane bezpośrednio do podgrzanego pieca w wyznaczonych temperaturach wyżarzania. Metoda ta daje możliwość przeprowadzenia procesu wyżarzania, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego tempa wzrostu temperatury, co skutkuje otrzymaniem fazy perowskitowej w stosunkowo niskiej temperaturze. W miarę wzrostu temperatury wyżarzania wartość parametru regularnej komórki elementarnej zmniejszała się od $a = 3,9741\text{Å}$ do $a = 3,9623\text{Å}$ [30].

Zwiększenie zawartości domieszki MgO w cienkich warstwach BST60/40 do 5% molowych nie spowodowało wystąpienia drugiej fazy, natomiast dalszy wzrost domieszki MgO do 20% molowych wykazał obecność drugiej niezidentyfikowanej fazy (Rys. 18) [24].



Rys. 18. Dyfrakcja promieni rentgenowskich cienkich warstw BST - MgO: a) 0% molowych, a) 5% molowych, a) 20% molowych wyżarzanych w $T=750^{\circ}\text{C}$ [24].

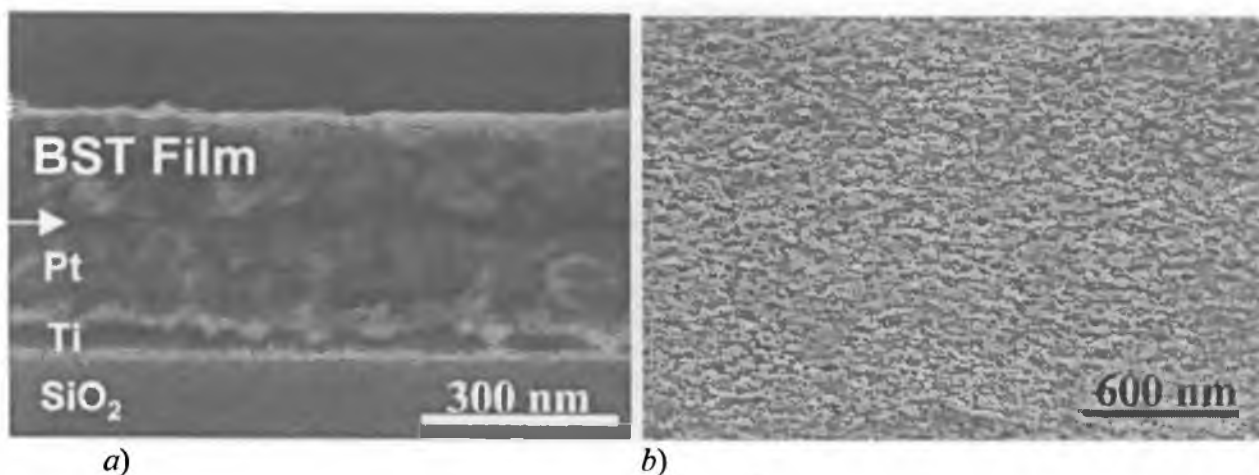
Obrazy morfologii powierzchni warstw BST w zależności od temperatury wyżarzania przedstawiono na Rys. 19 [30].



Rys. 19. AFM cienkich warstw BST domieszkowanych MgO w zależności od temperatury wyżarzania: a) po pirolizie b) $T=650^{\circ}\text{C}$ c) $T=700^{\circ}\text{C}$ d) trójwymiarowa topografia - $T=750^{\circ}\text{C}$ [30].

Przedstawione na Rys. 19 obrazy świadczą, że otrzymane warstwy odznaczają się gładkością, są pozbawione rys i pęknięć. W miarę wzrostu temperatury wyżarzania warstw zwiększała się średnia wielkość ziarna. W temperaturze $T=750^{\circ}\text{C}$ warstwa była w pełni krystaliczna, gęsto upakowana, bez pęknięć z przeciętną chropowatością $R_a=2,3\text{nm}$ [30].

Mikrofotografie (SEM) przekroju poprzecznego i powierzchni warstwy BST domieszkowanej 3%MgO wyżarzanej w temperaturze $T=750^{\circ}\text{C}$ pokazano na Rys. 20. Wyniki analizy wskazują, że warstwa dobrze wykryształizowała i jest gęsto upakowana [30].



Rys. 20. Obrazy SEM warstwy BST - 3% MgO wyżarzanej w temperaturze $T=750^{\circ}\text{C}$ a) przekrój poprzeczny, b) morfologia powierzchni [30].

Przeprowadzona analiza właściwości elektrycznych otrzymanych cienkich warstw BST wykazała, że przy wzroście zawartości MgO z 3% do 10% molowych gęstość prądu upływu zmniejszała się od wartości $j=2,55\times 10^{-8}\text{A/cm}^2$ do wartości $j=2,43\times 10^{-9}\text{A/cm}^2$, co świadczy o dobrych właściwościach izolacyjnych wyhodowanych warstw [30].

Podstawowe parametry dielektryczne cienkich warstw BST dla różnej koncentracji domieszki akceptorowej MgO zestawiono w tabeli Tab. 1 [11, 30, 62].

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że wzrost domieszki MgO powoduje zmniejszenie przenikalności elektrycznej oraz przestrajalności cienkich warstw. Przy zawartości domieszki 1% MgO cienkie warstwy BST wykazywały wartość przenikalności dielektrycznej $\epsilon_r=348$ przy jednoczesnym wysokim tangensie kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta=0,024$ [62].

Najwyższe wartości przestrajalności przy jednocześnie niskim tangensie kąta strat dielektrycznych uzyskano przy zawartości domieszki MgO 3 i 5% molowych. Gwałtowny spadek przestrajalności zaobserwowano przy zawartości domieszki 10 i 20% molowych. Tangens kąta strat dielektrycznych osiąga zbliżone wartości $\text{tg}\delta=0,007 - 0,009$ przy zawartości domieszki MgO 3 - 20% molowych. Współczynnik jakości wyhodowanych warstw BST – MgO

osiągał lepsze wartości pod kątem zastosowań w przestrajalnych urządzeniach techniki mikrofalowej przy zawartości MgO od 3% do 7%, przy dalszym wzroście domieszki do 20% zmniejszał się [30].

Tab. 1 Wpływ domieszki MgO na właściwości dielektryczne cienkich warstw BST 60/40 [11, 30, 62]

| MgO [%mol] | Przenikalność elektryczna ϵ_r | Tangens kąta strat dielektrycznych $\operatorname{tg}\delta$ | Przestrajalność κ [%] | Współczynnik jakości F |
|------------|--|--|------------------------------|--------------------------|
| 0 | 450 | 0,015 | 28,0 | 18,6 |
| 1 | 348 | 0,024 | - | - |
| 3 | 339 | 0,008 | 21,3 | 26,6 |
| 5 | 334 | 0,007 | 17,2 | 24,6 |
| 7 | 222 | 0,007 | 15,7 | 22,4 |
| 10 | 220 | 0,008 | 5,7 | 7,1 |
| 20 | 205 | 0,009 | 7,9 | 8,8 |

Zwiększenie zawartości domieszki MgO w cienkich warstwach BST60/40 do 20% molowych, nie powoduje polepszenia mikrofalowych właściwości otrzymanych warstw. Właściwości mikrofalowe definiujemy jako właściwości fizyczne (dielektryczne) sprzyjające do zastosowania materiału w technice mikrofalowej [21].

Na podstawie powyższych danych literaturowych można stwierdzić, że bardzo trudno jest wytworzyć cienkie warstwy tytanianu baru strontu domieszkowane magnezem o właściwościach przydatnych dla zastosowania w przestrajalnych urządzeniach techniki mikrofalowej. Z jednej strony warstwy te muszą charakteryzować się wysoką przestrajalnością przy jednoczesnym niskim tangensie kąta strat dielektrycznych. Należy zauważyć, że czynniki technologiczne wpływające na zmniejszenie $\operatorname{tg}\delta$ powodują również zmniejszenie przestrajalności κ i odwrotnie. Dlatego też zwykle zastosowany proces technologiczny jest efektem kompromisu.

3. TEZA I CEL PRACY

Na podstawie aktualnego stanu wiedzy oraz wykonanych badań własnych można postawić następującą tezę pracy:

Udoskonalenie właściwości dielektrycznych materiałów przeznaczonych do zastosowania w technice mikrofalowej można uzyskać w wyniku wytworzenia struktury złożonej z materiałów wyjściowych odznaczających się wysoką przestrajalnością stałej dielektrycznej ($\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$) i niskimi stratami dielektrycznymi (MgO). Synergiczne połączenie materiałów BST i MgO możliwe jest dzięki zastosowaniu technologii zolowo-żelowej.

Postawione cele szczegółowe pracy obejmują zadania w zakresie technologii wytwarzania oraz badań materiałowych wytworzonych cienkich warstw BST - MgO.

Do zadań w zakresie technologii należy:

- dobór parametrów procesu technologicznego otrzymywania i wzrostu warstw BST - MgO z zastosowaniem metody zol-żel,
- wytworzenie roztworu prekursorów o zadanym składzie chemicznym,
- naniesienie warstw na podłożach metalowych i dielektrycznych,
- dobór parametrów obróbki termicznej,
- wykonanie kondensatorów pomiarowych do badań właściwości elektrycznych w zakresie niskich częstotliwości (układ płasko-równoległy) i badań wysokoczęstotliwościowych (linia mikropaskowa).

Zadania w zakresie badań materiałowych obejmują:

- charakterystykę wybranego materiału BST,
- określenie struktury oraz pomiar właściwości elektrycznych, mechanicznych i optycznych warstw układu BST – MgO.

4. ZASTOSOWANA TECHNOLOGIA I METODYKA BADAŃ

4.1. METODA ZOLOWO – ŻELOWA

Metoda zolowo-żelowa jest powszechnie uznawana za nowoczesną i perspektywiczną metodę otrzymywania cienkich warstw. Rozwija się ona głównie w laboratoriach, ale powoli wkracza także do wytwarzania materiałów na skalę przemysłową. Obecnie znajduje zastosowanie do produkcji elementów pamięci na skalę przemysłową [63].

We współczesnej terminologii proces zolowo-żelowy jest synonimem technologii nano-strukturalnej. Rozpoczyna się on bowiem na poziomie nanometrycznych cząstek (molekuł) i prowadzi do przekształcania homogenicznego roztworu reaktantów w żelowe polimery tlenkowe. Idealny żelowy polimer jest izotropowy, homogeniczny i jednorodny w skali nanostrukturalnej, co oznacza, że jego właściwości odzwierciedlają właściwości poszczególnych nanomerów [64].

Metoda zolowo-żelowa wykazuje szereg zalet, obejmujących m.in.:

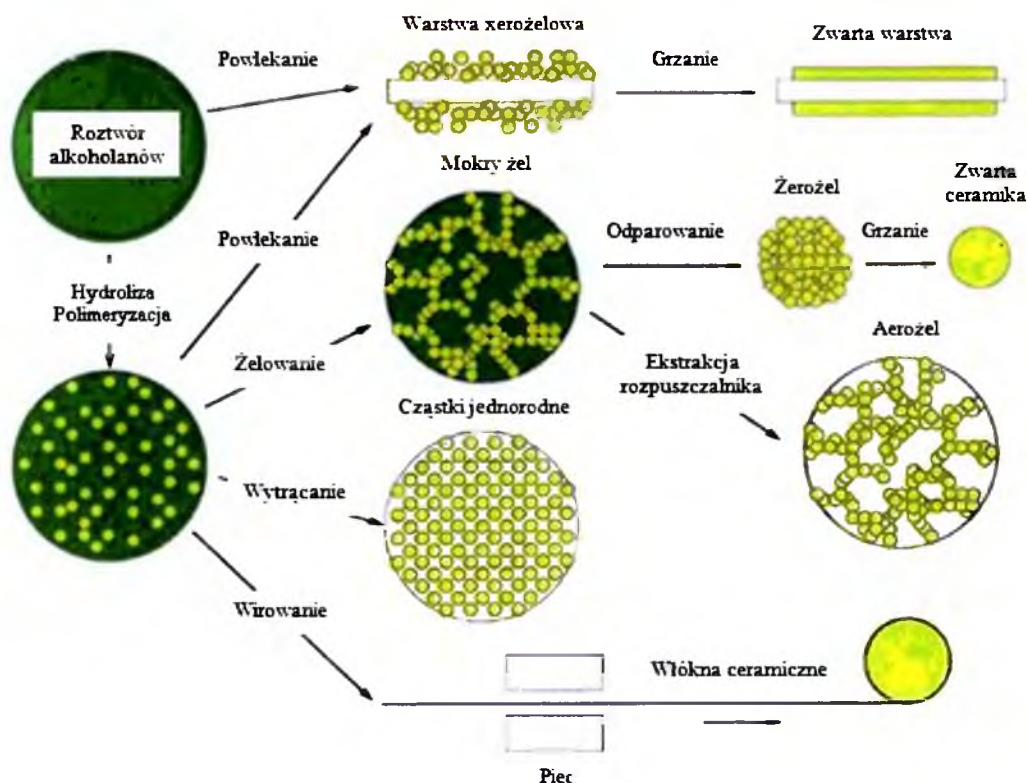
- niską temperaturę obróbki,
- doskonałą kontrolę składu chemicznego,
- wysoką jednorodność wytwarzanych warstw,
- łatwość hodowania warstw na dużych powierzchniach,
- relatywnie niski koszt (nie wymaga stosowania drogiej i skomplikowanej aparatury).

Tym samym pozwala na otrzymywanie wysokiej jakości cienkich warstw ferroelektrycznych o nanokrystalicznej budowie ziaren.

Należy tutaj podkreślić fakt, że niskotemperaturowe procesy wytwarzania cienkich warstw ferroelektrycznych wymagane są w związku z koniecznością integracji tych warstw ze współczesną technologią półprzewodnikowych obwodów scalonych. Reakcje na granicy rozdziału podłoże-cienka warstwa zachodzące w podwyższonych temperaturach podczas wytwarzania urządzeń ferroelektrycznych, mogą wywoływać degradację przechowywanego ładunku elektrycznego, zmęczenie ferroelektryczne oraz obniżać długotrwałą niezawodności warstw ferroelektrycznych. Można zatem powtórzyć za specjalistami [np. 65], że ten rodzaj nanotechnologii obiecuje wręcz rewolucję w materiałoznawstwie.

Dla otrzymania cienkich warstw ceramicznych metodą zolowo-żelową stosuje się nowe rodzaje prekursorów w postaci związków metaloorganicznych. Produkty metody zolowo-żelowej odznaczają się większą jednorodnością a więc i lepszymi właściwościami od otrzymanych metodami klasycznymi [66].

Technologia zolowo-żelowa jest uniwersalnym rozwiązaniem do otrzymywania ceramiki oraz materiałów szklanych. Ogólnie metoda zol-żel wiąże się z przemianą od ciekłego zolu (głównie koloidalnego) do ciała stałego - fazy żel. Stosując proces zol-żel możliwe jest wytworzenie ceramiki lub materiałów szklanych o dużej różnorodności form: sferycznie ukształtowane proszki, cienkie warstwy, ceramiczne włókna, mikroporowate nieorganiczne membrany, ceramiki monolityczne, szkło oraz porowate materiały aerożelu. Ogólny schemat metody zolowo-żelowej pokazano na Rys. 21 [67].



Rys. 21. Główne etapy technologii zol-żel i otrzymywane tą metodą produkty [67].

Materiały wyjściowe użyte do przygotowania zolu są to zwykle organiczne sole metali (np. octany, alkoholany) lub związki nieorganiczne (np. azotany, wodorotlenki metali). W typowym procesie zolowo-żelowym, prekursor poddawany jest kontrolowanej hydrolizie oraz zarodkowaniu, aby otrzymać zawiesinę koloidalną lub zol. Dalsze przetwarzanie zolu umożliwia otrzymanie materiałów ceramicznych w różnych formach. Cienkie warstwy mogą być wytworzone na podłożu lub powlekane przez zanurzenie. Gdy zol zostanie umieszczony w formie nastąpi żelowanie i powstanie wilgotny żel. Jeśli wilgotny żel zostanie poddany odparowaniu i następnie wypaleniu to z uzyskanego w taki sposób proszku ceramicznego można wytworzyć ceramikę o dużej gęstości. Jeśli wilgotny żel poddany zostanie suszeniu to powstaje aerożel - materiał wysoce porowaty o niskiej gęstości. Natomiast, jeśli zol jest poddawany

kontrolowanemu procesowi hydrolizy, następuje wzrost lepkości żelowania, a po wypaleniu w piecu - włókna ceramiczne. Jednolite proszki ceramiczne wytwarzane są przez strącanie oraz rozkład termiczny rozpylonej cieczy [66].

Niezależnie od składu chemicznego, przebieg procesu technologicznego otrzymywania cienkich warstw metodą zolowo-żelową jest następujący:

- wytworzenie roztworu prekursorów,
- nanoszenie roztworu na podłoża poprzez zanurzanie lub za pomocą wirówki odśrodkowej,
- wyżarzanie w niskiej temperaturze w celu wysuszenia warstwy i pirolizy związków organicznych (zazwyczaj $T=300-400^{\circ}\text{C}$) oraz uformowania amorficznej warstwy,
- wyżarzanie w wysokiej temperaturze dla zagęszczenia i krystalizacji warstwy ($T=600-1100^{\circ}\text{C}$) [68].

Pierwszy etap procesu otrzymywania cienkich warstw tytanianu baru strontu metodą zolowo-żelową obejmuje przygotowanie roztworu prekursora BST. Roztwór ten przygotowuje się najczęściej przez mieszanie octanu baru i strontu rozpuszczonych w odpowiednich substancjach chemicznych w zależności od rodzaju metody zol-żel. Octan baru i strontu najczęściej rozpuszcza się w stężonym kwasie octowym. Roztwór prekursora tytanu przygotowuje się z butanolanu tytanu rozpuszczonego w butanolu. Otrzymane w ten sposób roztwory prekursorów baru i strontu oraz tytanu łączone są ze sobą, stale mieszając i tworząc roztwór prekursora BST. Reakcje syntezy przeprowadza się poniżej temperatury wrzenia w czasie $t=0,5-1\text{h}$ [14, 69, 70].

W reakcji syntezy powstają odpowiednie estry, które jako produkty uboczne, usuwane zostają ze środowiska reakcji za pomocą prostej destylacji. Tak otrzymany roztwór poddaje się hydrolizie. Reakcja hydrolizy jest szczególnym przypadkiem solwolizy, gdy rozpuszczalnikiem, z którym reagują (cząsteczki lub jony) substancji rozpuszczonej jest woda. W wyniku serii reakcji hydrolitowych formuje się zol, czyli roztwór koloidowy z ciekłym ośrodkiem dyspersyjnym. Zol jest układem dyspersyjnym, najczęściej dwufazowym o wyglądzie układu jednolitego złożonym z fazy ciągłej i składnika rozproszonego zbudowanego z cząstek o rozmiarach $d=1-500\text{nm}$ [14, 69, 70]. Końcowe stadium technologii wytwarzania cienkich warstw BST obejmuje naniesienie cienkiej warstwy na podłoża przez odwirowanie za pomocą wirówki odśrodkowej, z częstotliwością wirowania $n=4000\text{obr./min.}$ w ciągu $t=30\text{s}$ lub $n=2300\text{obr./min.}$ przez $t=60\text{s}$. Jako podłoża stosuje się najczęściej krzem pokryty SiO_2 , tytanową warstwą pośrednią i platyną. Przed nałożeniem warstwy podłoża są odpowiednio przygotowane: czyszczone ultradźwiękowo, płukane w acetonie, alkoholu metylowym i wodzie destylowanej

a następnie suszone. Warstwy naniesione na podłoże suszone są w temperaturze $T=300-400^{\circ}\text{C}$ a następnie wyżarzane w piecu w temperaturze $T=600-800^{\circ}\text{C}$ [14, 15, 69, 70].

Zastosowaną w niniejszej pracy doktorskiej technologię zol-żel do otrzymywania warstw BST przedstawiono dokładnie w rozdziale 5.1.1.

4.2. ANALIZA TERMICZNA PROSZKÓW

Pomiar zmian własności fizycznych i chemicznych badanego materiału w zależności od temperatury to tzw. analiza termiczna [71] natomiast zapis wyników pomiaru badanej właściwości w funkcji temperatury lub czasu nosi nazwę krzywej termicznej [72].

Procesom fizycznym i chemicznym przebiegającym w substancjach towarzyszą efekty cieplne, które można mierzyć i rejestrować za pomocą odpowiedniej aparatury.

Główne metody analizy termicznej to [71]:

- różnicowa analiza termiczna – DTA (Differential Thermal Analysis),
- analiza termogravimetryczna lub termogravimetria różnicowa – TG (Thermogravimetric Analysis) lub DTG (Differential Thermogravimetry),
- różnicowa kalorymetria skaningowa – DSC (Differential Scanning Calorimetry),
- analiza termomechaniczna – TMA (Thermomechanical Analysis).

W niniejszej pracy doktorskiej, w celu charakterystyki termicznego zachowanie wytworzonych metodą zol-żel proszków ceramicznych, zastosowano do badań dwie pierwsze z wymienionych powyżej metody analizy termicznej, możliwe do przeprowadzenia na urządzeniu STA 409 firmy Netzsch (Rys. 23).

Termiczna analiza różnicowa (DTA) umożliwia wykrywanie efektów cieplnych towarzyszących przemianom fizycznym lub chemicznym. Badaną próbkę i substancję wzorcową ogrzewa się w piecu w tym samym czasie oraz przy zastosowaniu takich samych parametrów suszenia. Zależność temperatury pieca od czasu powinna mieć przy tym charakter możliwie jak najbardziej zbliżony do liniowego. W próbce i w substancji wzorcowej (obojętnej) umieszczone są termoelementy. Termoelementy te połączone są z resztą układu w sposób umożliwiający mierzenie różnicy ich napięć, a tym samym różnicy temperatur ΔT próbki i substancji wzorcowej [73].

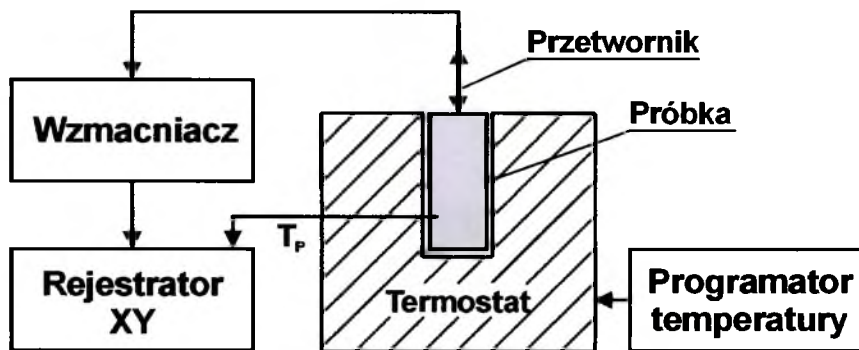
Termogravimetria (TG) jest metodą analizy termicznej, polegającą na ciągłej rejestracji masy substancji w funkcji czasu lub temperatury zmienianej w zaprogramowany sposób. Termogravimetria obejmuje dwie podstawowe metody badań [73]:

- termogravimetrię dynamiczną (nieizotermiczną), w której rejestrowana jest masa próbki w funkcji temperatury, czyli $m=f(T)$, przy stałej szybkości ogrzewania (stosowane

w niniejszej pracy doktorskiej),

- termograwimetrię izotermiczną, w której rejestruje się funkcję $m=f(t)_T$, czyli masę próbki w funkcji czasu ogrzewania próbki w stałej temperaturze (nie stosowane w niniejszej pracy).

Schemat funkcjonalny urządzenia do przeprowadzenia analizy termicznej przedstawiono na Rys. 22. Natomiast na Rys. 23 pokazano zdjęcia urządzenia Netzsch STA-409, na którym przeprowadzono badania proszków ceramicznych BST-1%, 3%, 5% MgO. Netzsch pozwala na przeprowadzenie badań z jednoczesną rejestracją efektów cieplnych (DTA) i efektów zmiany masy (TG, DTG) w czasie jednego procesu pomiarowego.



Rys. 22. Schemat funkcjonalny urządzenia do analizy termicznej [73].



Rys. 23. Termograwimetr Netzsch STA-409.

Wyniki badań termograwimetrycznych ułatwiają interpretację krzywej DTA, zwykle bowiem przemiany fizyczne zachodzą bez zmian masy i na krzywej TG nie obserwuje się żadnych zmian. Ilościowa interpretacja krzywych termograwimetrycznych pozwala wyznaczyć dokładnie zmianę masy, a stąd wyprowadzić równanie reakcji chemicznej [73].

Z przebiegu krzywej termograwimetrycznej można wyciągnąć wnioski o stabilności termicznej substancji, składzie, procesie rozkładu termicznego i jego produktach.

Optymalne warunki wymagane w obu tych metodach, DTA i TG, różnią się między sobą. W przypadku DTA stosuje się często próbki silnie ubite i prowadzi pomiar przy szybkim podwyższaniu temperatury w celu uzyskania wyraźnych maksimum, a temperaturę mierzy się najczęściej w samej próbce lub w substancji wzorcowej. W badaniach termograwimetrycznych nasypuje się próbki w sposób możliwie luźny oraz w możliwie cienkich warstwach i ogrzewa je znacznie wolniej, w celu otrzymania wyraźnie rozdzielonych stopni, dających się łatwo zinterpretować, a temperaturę mierzy się w piecu. Z tego powodu wyniki uzyskiwane metodami DTA i TG, za pomocą niezależnie działających aparatur, wykazują często znaczne różnice [73].

Wyniki analizy termicznej wysuszonego żelu BST oraz ich omówienie umieszczono w rozdziale 5.1.2 niniejszej pracy doktorskiej.

4.3. PROCES PRZYGOTOWANIA PODŁOŻY DO NANOSZENIA WARSTW

Jako podłoża do hodowli cienkich warstw BST60/40 w niniejszej pracy doktorskiej wykorzystano polerowaną stal nierdzewną typu OH18N9 (Ni-Cr), oraz jednostronnie polerowany monokrystaliczny krzem (Si) i polikrystaliczny korund (Al_2O_3). Podłoża Si oraz Al_2O_3 wyprodukowano w ITME, Warszawa.

W procesie przygotowania podłoży do osadzania cienkich warstw niezwykle istotnym jest usunięcie zanieczyszczeń z powierzchni płytek i uzyskanie powierzchni podłoża o odpowiedniej czystości. Proces czyszczenia powinien wyeliminować całkowicie, lub znacznie zmniejszyć zanieczyszczenia na powierzchni płytki. Większa część zanieczyszczeń związana jest elektrostatycznym oddziaływaniem z podłożem. Obecność na powierzchni płytki krzemowej zanieczyszczeń metalicznych powoduje powstanie tzw. stanów szybkich, które przyczyniają się do wzrostu rekombinacji powierzchniowej. Najczęściej stosowaną metodą usuwania zanieczyszczeń jest zanurzanie podłoży w roztworach silnych utleniaczy (H_2O_2 , H_2SO_4 , HNO_3), gotowaniu w detergentach lub rozpuszczalnikach organicznych, a następnie płukaniu w alkoholu etylowym oraz wodzie dejonizowanej z wykorzystaniem myjki ultradźwiękowej [74].

W niniejszej pracy podłoża przed naniesieniem warstw odtłuszczano w rozpuszczalniku organicznym, płukano w wodzie dejonizowanej i alkoholu etylowym.

Po oczyszczeniu przeznaczonych do wzrostu warstw podłoży dokonano badania struktury geometrycznej ich powierzchni. Strukturą geometryczną (stereometryczną) powierzchni nazywa

się ogólnie zbiór wszystkich jej nierówności, wliczając w to odchyłki kształtu, falistość i chropowatość. Ostatnia z cech jest uznawana za jeden z najistotniejszych wyróżników stanu warstwy wierzchniej [75].

Najczęściej stosowanym sposobem badania struktury geometrycznej jest metoda stykowa, realizowana za pomocą głowicy profilografometru z końcówką diamentową, przesuwającą się wzdłuż badanej powierzchni (Rys. 24) [75].



Rys. 24. Stanowisko pomiarowe profilografometru Talysurf.

Głowica pomiarowa profilografometru z czujnikiem indukcyjnym oraz własną bazą odniesienia, wyposażona jest w końcówkę diamentową o zaokrągleniu ostrza $2\mu\text{m}$. Kalibracja układu pomiarowego jest wykonywana na kuli wzorcowej. W trakcie jej przeprowadzania sprawdzane są następujące czynniki [75]:

- dokładność jednostki napędowej,
- nieliniowość głowicy,
- geometria i sztywność końcówki pomiarowej,
- stabilność instrumentu.

Po kalibracji przeprowadzana jest każdorazowo operacja balansowania czujnika indukcyjnego. Ruch ostrza odwzorowujący profil jest przetwarzany na sygnały elektryczne. Sygnały z przetwornika są dodatkowo wzmacniane oraz filtrowane. Ponieważ urządzenia do pomiaru struktury warstwy wierzchniej są przyrządami cyfrowymi, zbieranie danych ma charakter dyskretny i zachodzi z odpowiednim krokiem próbkowania. Przetwornik analogowo-cyfrowy transformuje wzmocniony sygnał z głowicy pomiarowej na ciąg wartości liczbowych. Znaczącą jest, zatem w tym przypadku rozdzielczość pionowa układu, zależna od wybranego zakresu pomiarowego, uwarunkowanego maksymalną wysokością nierówności. Uzyskany

w wyniku dygitalizacji zbiór współrzędnych (wysokości Z w równych odstępach X) jest przetwarzany na wartości analizowanych parametrów profilu [75].

Wizualizacja pomiarów badanej powierzchni odbywa się (w przypadku wykorzystanego w niniejszej pracy doktorskiej profilografometru Talysurf firmy Taylor Hobson według programu Talymap) przez odpowiednie połączenie punktów pomiarowych z wykorzystaniem metod kartograficznych. Wynikiem jest uzyskanie mapy konturowej (układu warstwic bądź odcieni szarości lub zmiany intensywności kolorów) albo izometrycznego obrazu powierzchni. Rzut aksonometryczny jest stosowany częściej, gdyż pozwala zarazem na stosowanie inwersji i powiększeń wybranych obszarów, a przede wszystkim większej przejrzystości. Polega na nałożeniu na siebie kolejnych linii profilu i ukryciu niewidocznych linii przenikania. Trójwymiarowe obrazy nie tylko lepiej reprezentują naturę procesu współpracy składowych węzła, ale pozwalają zarazem na przestrzenną dymensję parametrów powierzchni [75].

Za pomocą profilografometru przeprowadzona analizę warstwy wierzchniej podłoży charakteryzując je przy pomocy następujących parametrów:

- Sp - wysokość najwyższego wzniesienia powierzchni,
- Sv - głębokość najniższego wgłębienia powierzchni,
- St - odległość wertykalna między szczytem najwyższego wierzchołka a najniższym zagłębieniem powierzchni,
- Sz - wysokość nierówności powierzchni dla 10 punktów (pięć najwyższych wzniesień i pięć najniższych zagłębień),
- Sa - średnie arytmetyczne odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia [75].

Wyniki dokonanych pomiarów stereometrycznych podłoży przedstawiono w rozdziale 5.2 niniejszej pracy doktorskiej.

4.4. BADANIE MIKROSTRUKTURY I SKŁADU CHEMICZNEGO CIENKICH WARSTW BST-MGO

Badania mikrostruktury otrzymanych warstw przeprowadzono przy pomocy mikroskopii optycznej, stosując mikroskop Olympus BX 60M, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), wykorzystując mikroskop elektronowy Philips XL 30 ESEM/TMP wyposażony w układ analityczny EDAX typu Sapphire przeznaczony do analizy składu chemicznego metodą EDS (Rys. 25) oraz przy pomocy mikroskopu sił atomowych (AFM) Integra Spectra firmy NT-MDT (Rys. 27).

Mikroskop Olympus BX 60M, należy do jednej z najbardziej zaawansowanej serii

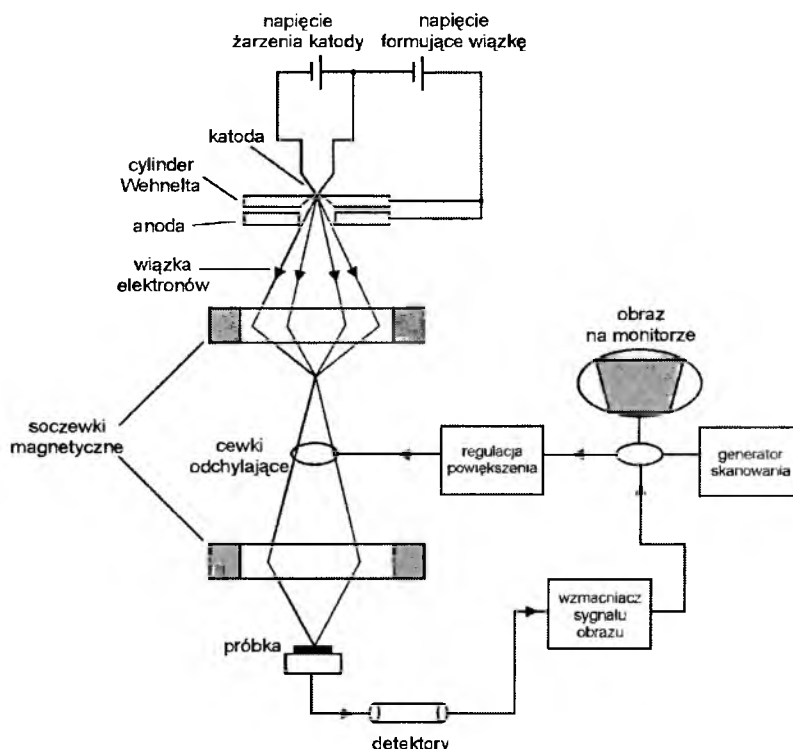
mikroskopów. Na podkreślenie zasługuje zastosowany w nim Universal Infinity System – układ skorygowany na nieskończoną długość tubusa. Jest on przystosowany zarówno do rozbudowy w dowolnym czasie, jak i do wykorzystania pełnego zakresu technik obserwacji umożliwiających pracę w polu jasnym i ciemnym oraz świetle spolaryzowanym. W połączeniu z okularami, obiektywami i kondensorami typu UIS pozwala otrzymać bardzo ostry obraz, jasny i o wysokim kontraście, niezbędny w przypadku komputerowej analizy obrazu. Rozwiązanie to dodatkowo wspomaga przesłona polowa, aparaturowa i punktowa, które zwiększają kontrast, eliminują rozproszone światło oraz centrują i korygują wiązkę zależnie od rodzaju obiektywu i powiększenia.



Rys. 25. Skaningowy mikroskop elektronowy typu Philips XL 30 ESEM/TMP z przystawką spektrometryczną EDS.

Mikroskop elektronowy stanowi obecnie podstawowe wyposażenie laboratoriów materiałoznawczych i wielu pracowni fizycznych. Szybki rozwój tej techniki doświadczalnej spowodował zróżnicowanie aparatury w zależności od celów do jakich została opracowana [71].

Istotą mikroskopii skaningowej jest skanowanie powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów uformowaną przez układ elektronooptyczny mikroskopu. Wiązkę taką formuje układ soczewek elektronowych. Próbkę są skanowane wiązką elektronów odchylaną przez cewki. Odchylenie wiązki tworzącej obraz na monitorze jest zsynchronizowane z odchyleniem wiązki skanującej próbkę. Sygnał z powierzchni próbki dociera do detektora, którego istotną część stanowi scyntylator i fotopowielacz. Zjawisko scyntylacji umożliwia przekształcenie energii elektronów wtórnych w impulsy świetlne, które są wzmacniane przez fotopowielacz. Powiększenie mikroskopu skaningowego wynika z relacji wielkości obszarów skanowanych na próbce i na monitorze. Położenie najważniejszych elementów skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) przedstawiono na Rys. 26 [76].



Rys. 26. Schemat funkcjonalny SEM [76].

Obraz obserwowany w SEM jest obrazem wirtualnym skonstruowanym na bazie sygnałów emitowanych przez próbkę. Możliwe jest to poprzez skanowanie linii po linii prostokątnego obszaru na powierzchni próbki. Obszar skanowania odpowiada fragmentowi próby oglądanemu na obrazie. W każdym momencie czasu wiązka oświetla tylko jeden punkt w obszarze skanowania. Przemieszczanie się wiązki od punktu do punktu wywołuje zmiany w generowanym przez nią sygnale. Zmiany te odzwierciedlają zróżnicowanie próbki w poszczególnych punktach. Sygnał wyjściowy jest więc serią danych analogowych, które w nowoczesnych mikroskopach są przetwarzane na serię wartości liczbowych, z których tworzony jest obraz cyfrowy [77]. Mikroskop SEM umożliwia detekcję niskoenergetycznych elektronów wtórnych oraz wysokoenergetycznych elektronów wstecznie rozproszonych.

Podstawowe parametry techniczne wykorzystanego w niniejszej pracy mikroskopu Philips XL 30 ESEM/TMP to [78]:

- zdolność rozdzielcza 3,5nm przy $U=30\text{kV}$ (tryb wysokiej próżni),
- zakres napięcia przyspieszającego elektrony $U=0-30\text{KV}$,
- zakres powiększeń: 20-500000x.

Mikroanaliza rentgenowska jest oparta na jednym z efektów oddziaływania elektronów z atomami analizowanego materiału emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Podstawą interpretacji wyników mikroanalizy rentgenowskiej jest to, że energia (a zatem długość fali) i natężenie promieniowania charakterystycznego zależą od składu

chemicznego badanej mikroobjętości próbki [79].

Zależnie od sposobu detekcji promieniowania rentgenowskiego rozróżnia się dwa rodzaje spektrometrów, natomiast do badań cienkich warstw BST domieszkowanych MgO wykonanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej użyto spektroskopii promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS – Energy Dispersive Spectrometry) [79].

Badania mikrostruktury przeprowadzono również przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM) (Rys. 27) ze skanującą sondą (SPM) typu Integra-Spectra firmy NT-MDT. AFM umożliwia uzyskanie obrazu powierzchni ze zdolnością rozdzielczą rzędu wymiarów pojedynczego atomu, dzięki wykorzystaniu sił oddziaływań międzyatomowych, na zasadzie przemieszczania ostrza nad lub pod powierzchnią próbki [80].



Rys. 27. Mikroskop sił atomowych Integra Spectra firmy NT-MDT.

Występowanie sił magnetycznych, elektrostatycznych i oddziaływań międzyatomowych pomiędzy atomami ostrza i badanej powierzchni umożliwia wykorzystanie detekcji ruchów ostrza sunącego po powierzchni próbki do obrazowania tej powierzchni. Ostrze jest wytworzone na sprężystej mikrodźwigni (mikrobelce), której odchylenie umożliwia wyznaczenie siły oddziaływania międzyatomowego pomiędzy atomami ostrza i badanej powierzchni. Mapa sił dla każdego punktu powierzchni próbki jest przetwarzana komputerowo na obraz. Pomiar ugięcia dźwigni jest najczęściej dokonywany metodami optycznymi. Czułość odczytu ugięcia dźwigni sięga dziesiątych części angstroma. Jeśli chce się do obrazowania wykorzystać siły magnetyczne, to ostrze pokrywa się materiałem magnetycznym. Na czubek ostrza składa się od kilku do kilkuset atomów. Mikrosondy stosowane w AFM produkuje się zazwyczaj z krzemu i azotku krzemu [81].

Interpretacja obrazów wymaga szczegółowej analizy oddziaływań ostrze-próbka. Na ten temat powstało wiele prac teoretycznych i eksperymentalnych [np. 82]. W idealnej sytuacji zakładamy, że obserwowany obraz jest wynikiem oddziaływania najbardziej wysuniętych atomów ostrza i próbki. Obrazy mogą różnić się między sobą, jeśli używamy różnych ostrzy [80].

W mikroskopie sił atomowych do zobrazowania powierzchni próbki można wykorzystać siły krótko- lub długozasięgowe. Ze względu na rodzaj tych sił wyróżniamy następujące tryby pomiarowe:

- tryb kontaktowy, w którym ostrze AFM odgrywa rolę profilometru badającego topografię powierzchni. Nacisk ostrza na powierzchnię wynosi od 10^{-7}N do 10^{-11}N , co powoduje, że obszar kontaktu pomiędzy ostrzem a powierzchnią próbki jest ekstremalnie mały. W tym trybie wykorzystujemy krótkozasięgowe siły oddziaływania międzyatomowego. Pomiędzy atomami na czubku ostrza a atomami próbki zachodzą bezpośrednie interakcje ich sfer elektronowych, a działające na ostrze siły odpychające powodują ugięcie mikrobalki,
- tryb bezkontaktowy, w którym odsuwając ostrze na odległość 10-100nm, wykorzystujemy do obrazowania siły długozasięgowe, takie jak: siły magnetyczne, elektrostatyczne czy przyciągające siły van der Waalsa. W tej metodzie obrazowania nie mierzymy statycznego ugięcia dźwigni, ale wprawiamy dźwignię w drgania o częstotliwości zbliżonej do jej częstotliwości rezonansowej za pomocą elementu piezoelektrycznego. Reakcją na siłę działającą na dźwignię jest zmiana amplitudy i częstotliwości drgań, co jest informacją pozwalającą uzyskać obraz,
- tryb kontaktu przerywanego, w którym belka jest wprowadzana w drgania na tyle blisko powierzchni, że poza siłami długozasięgowymi znaczenie mają również siły krótkozasięgowe: ostrze cyklicznie uderza w powierzchnię [80].

Dźwignie mogą być wytwarzane wraz z ostrzem lub ostrza są do niej przyklejane. Typowe dźwignie mają długość od 100 do 500 μm , stałe sprężystości 0,01-1N/m i częstotliwości rezonansowe w zakresie 3-500kHz [80].

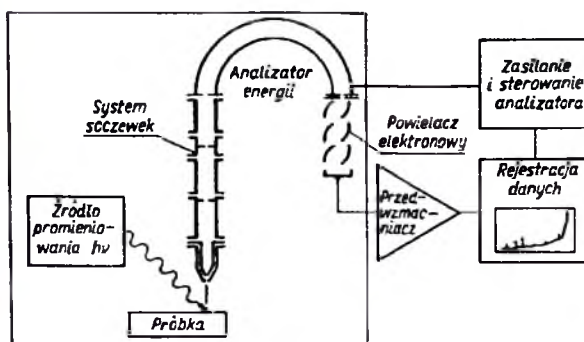
Celem precyzyjnego zbadania rzeczywistego składu chemicznego wytworzonych warstw oprócz metody EDS przeprowadzono badania na spektrometrze fotoelektronów Multitechnique Elektron Spectrometer PHI 5700/660 firmy Physical Electronics z promieniowaniem rentgenowskim Al i monochromatorem (Rys. 28a).

Spektroskopia fotoelektronów analizuje elektrony wyrzucone z powierzchni próbki pod wpływem jej naświetlania monoenergetycznym miękkim promieniowaniem $X < 8\text{keV}$ (Rys. 29). Energia kinetyczna fotoelektronów pozwala na identyfikację pierwiastków próbki, natomiast

natężenie fotoelektronów pozwala na określenie koncentracji pierwiastków [83].



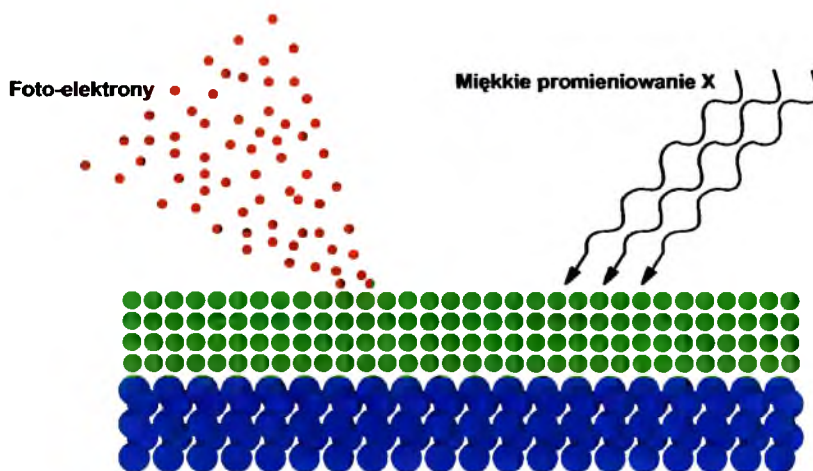
a)



b)

Rys. 28. Spektrometr PHI 5700/660 firmy Physical Electronics (a) oraz schemat blokowy spektrometru fotoelektronów (b) [83].

Spektrometr fotoelektronów składa się ze źródła promieniowania rentgenowskiego z katodą Al lub Mg w zależności od energii promieniowania potrzebnej do określania pierwiastków z danego zakresu liczby atomowej (Rys. 28b). Promieniowanie rentgenowskie po procesie monochromatyzacji pada na materiał próbki. Wybijane z materiału fotoelektrony są ogniskowane, a następnie poprzez sferyczny analizator składający się z dwóch półkul kierowane są na wielokanałowy detektor. Dodatkowo zamontowane jest działko elektronowe do neutralizacji ładunku powierzchniowego w materiałach dielektrycznych. Działko jonowe służy do uzyskiwania profili wglębnych w materiale [83].



Rys. 29. Schemat zjawiska spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim [83].

Wyniki analizy mikrostruktury oraz składu chemicznego wyhodowanych warstw przedstawiono w rozdziale 5.3 niniejszej pracy doktorskiej.

4.5. BADANIE STRUKTURY KRystalicznej CIENKICH WARSTW

Rentgenowska analiza strukturalna jest to metoda analizy struktury ciał stałych (głównie kryształów) polegająca na badaniu oddziaływania promieniowania rentgenowskiego na daną materię [84]. Wykorzystanie aspektu falowego promieniowania rentgenowskiego, który przejawia się w zjawiskach odbicia, ugięcia i interferencji [85] pozwala na odzwierciedlenie struktury kryształu w strukturze powstających w tym procesie obrazów interferencyjnych [84].

Promieniowanie rentgenowskie powstaje podczas hamowania szybkich elektronów w materii. W praktyce otrzymuje się je w lampach rentgenowskich. Aparatura rentgenowska składa się z następujących bloków: lampy rentgenowskiej, generatora wysokiego napięcia i transformatora żarzenia katody lampy rentgenowskiej oraz urządzeń sterujących i zabezpieczających pracę lampy rentgenowskiej [84].

Strukturę krystaliczną i skład fazowy wyhodowanych warstw BST60/40 domieszkowanych w ilości 1, 3 i 5% molowych MgO wyżarzanych w zakresie temperatur $T=600-700^{\circ}\text{C}$ badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips PW 3710 (Rys. 30), stosując następujące warunki pomiarowe:

- geometria $\Theta-2\Theta$, promieniowanie CoK_{α} ,
- monochromator grafitowy,
- czas zliczania impulsów $t=7\text{s}$,
- krok przesuwu licznika $\Delta 2\Theta=0,01^{\circ}$,
- zakres rejestrowanych kątów odbłyску $2\Theta= 10,005^{\circ}-104,995^{\circ}$.

Analizę zarejestrowanych dyfraktogramów rentgenowskich przeprowadzono przy pomocy powszechnie dostępnego programu komputerowego PowderCell [86] oraz specjalistycznego oprogramowania X'Pert HighScore Plus będącego na wyposażeniu dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro. Program X'Pert HighScore Plus pozwalał ponadto na przeprowadzenie analizy fazowej wykorzystując do tego najnowszą dostępną bazę danych ICSD z roku 2008. Oba zastosowane programy wyposażone są w możliwość dopasowania dyfraktogramu do założonego modelu struktury przy pomocy metody Rietvelda.

Technika Rietvelda polega na rejestracji dyfraktogramów w możliwie szerokim przedziale kątowym 2Θ , a następnie dopasowanie parametrów struktury krystalicznej w oparciu o założony model wzorcowy z zastosowaniem metody najmniejszych kwadratów.



Rys. 30. Goniometr dyfraktometru rentgenowskiego Philips PW 3710.

Zastosowane oprogramowanie pozwala na określenie błędu dopasowania założonej struktury w stosunku do wyników eksperymentu wyrażonego w następujących współczynnikach:

- podstawowy współczynnik dyfraktogramu R_p opisywany równaniem (6):

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_i y_i^{obs}} \quad (6)$$

gdzie:

y_i^{obs} - intensywność obserwowana punktu i ,

y_i^{calc} - intensywność obliczona według wybranej funkcji,

- ważony współczynnik dyfraktogramu R_{wp} opisywany równaniem (7):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (7)$$

gdzie:

w_i - waga wyznaczona ze statystyki Poissona według wzoru: $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$,

- oczekiwany współczynnik R_E opisywany równaniem (8):

$$R_E = \frac{n - m}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2} \quad (8)$$

gdzie:

m - liczba dopasowanych parametrów.

Stopień dopasowania oznaczany GoF (*goodness of fit*) wyraża się wzorem (9):

$$GoF = \left(\frac{R_{wp}}{R_E} \right)^2 \quad (9)$$

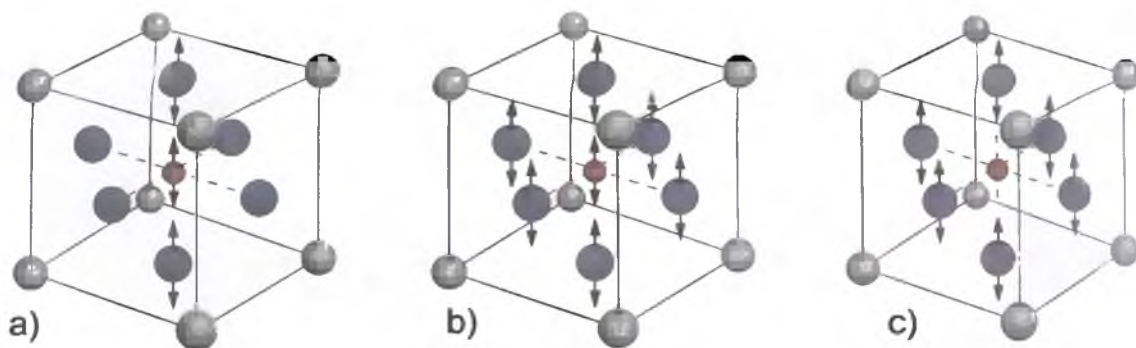
Wyniki pomiarów rentgenowskich oraz obliczeń parametrów struktury krystalicznej warstw BST60/40 domieszkowanych MgO przedstawiono w rozdziale 5.4 niniejszej dysertacji doktorskiej.

4.6. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI WARSTW BST-MGO METODĄ SPEKTROSKOPII RAMANA

Metoda badawcza oparta na zjawisku Ramana (RS – Raman Scattering) jest szeroko stosowaną metodą do pomiaru właściwości materiałów w zakresie częstotliwości optycznych ($\approx 10^{14}$ Hz) [46, 71]. Spektroskopia Ramana wykorzystywana jest jako metoda nieniszcząca przy charakterystyce właściwości masowych materiałów ceramicznych oraz cienkich warstw ferroelektrycznych [np. 87, 88]. Powszechnie wiadomo [46, 89], że spektroskopia Ramana pozwala na pomiar częstotliwości długofalowych drgań sieci krystalicznej (fononów). W przeciwieństwie do dyfrakcji rentgenowskiej, która zapewnia możliwość bezpośredniego określenia struktury krystalicznej, badania rozpraszania Ramana mogą dostarczyć szeregu informacji dotyczący zanieczyszczeń, rozmiarów ziaren, porowatości oraz struktury krystalicznej badanego materiału. Co więcej, widma spektroskopii ramanowskiej są niezwykle czułe na stan uporządkowania oraz naprężenia pozostałościowe w badanym materiale. Wpływ wielkości naprężeń i stanu uporządkowania przejawia się w zmianie częstotliwości i czasów życia fononów, prowadząc do poszerzenia maksimów widocznych w widmie częstotliwościowym. Z tego też powodu spektroskopia Ramana uznawana jest jako niezwykle skuteczne narzędzie w badaniach wpływu naprężeń i efektów rozmiarowych na właściwości cienkich warstw ferroelektrycznych.

W badaniach prowadzonych metodą Ramana można wyróżnić w widmach określone pasma częstotliwości charakterystyczne dla pewnych układów atomowych. I tak w przypadku odznaczającego się strukturą typu perowskitu $BaTiO_3$ lub $SrTiO_3$ możemy wyróżnić trzy wyraźne aktywne mody drgań sieci krystalicznej. Drgania o najwyższej częstotliwości (liczba falowa $k=540\text{cm}^{-1}$) charakterystyczne są dla drgań liniowego łańcucha jonów $O^{2-} - Ti^{4+} - O^{2-}$ oscylującego względem pozostałych jonów w sieci krystalicznej ABO_3 (Rys. 31a). Kolejne drgania w strukturze perowskitowej, zachodzące przy $k=180\text{cm}^{-1}$, to drgania oktaedru tlenowego

6O^{2-} oraz jonu Ti^{4+} względem pozostałych jonów podsięci A w strukturze ABO_3 , co schematycznie pokazano na Rys. 31b. Drgania o najniższej częstotliwości (tzw. miękki mod z $k=87\text{cm}^{-1}$) to oscylacje oktaedru tlenowego 6O^{2-} względem jonów Ti^{4+} oraz Ba^{2+} (lub Sr^{2+}), skutkiem czego wszystkie jony ujemne zostają przesunięte (oscylują) względem jonów dodatnich (Rys. 31c) [46].

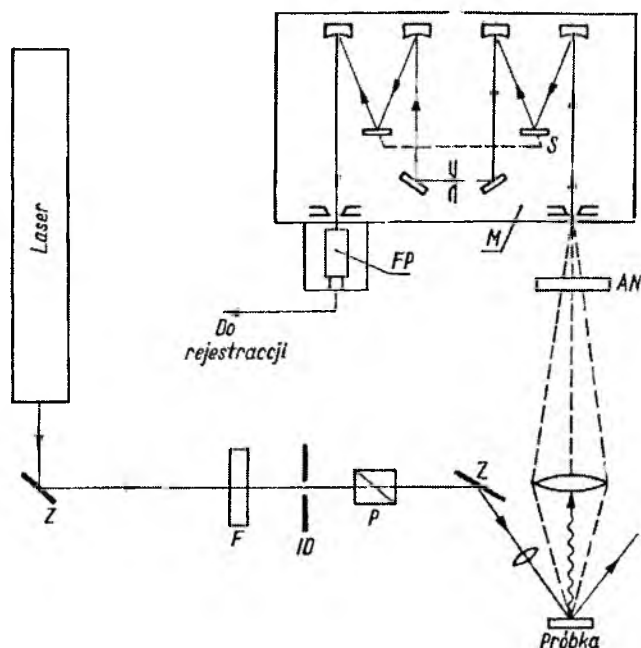


Rys. 31. Drgania sieci krystalicznej w regularnej strukturze perowskitowej ABO_3 : a) drgania liniowego łańcucha jonów O^{2-} - Ti^{4+} - O^{2-} ; b) drgania oktaedru tlenowego 6O^{2-} wraz z jonem Ti^{4+} względem podsięci A; c) drgania oktaedru tlenowego 6O^{2-} względem podsięci A i B.

Miękki mod $k=87\text{ cm}^{-1}$ drgań perowskitowej struktury krystalicznej odznacza się największą siłą oscylacji i najmniejszym tłumieniem w porównaniu z pozostałymi optycznymi fononami poprzecznymi (TO) występującymi przy $k=180\text{ cm}^{-1}$ i $k=540\text{ cm}^{-1}$. „Zmiękczenie” modu TO przy $k=180\text{ cm}^{-1}$ oznacza zmniejszenie częstotliwości modu ω_{TO} zachodzące przy obniżaniu temperatury podczas ochładzania materiału do temperatury przemiany fazowej [46].

Na Rys. 32 przedstawiono schemat aparatury pomiarowej do badań spektroskopii Ramana. Ze względu na małe natężenie promieniowania rozproszonego musi być stosowany bardzo dobry system monochromatora o niskim tle. I tak, analiza energetyczna światła rozproszonego jest dokonywana przy zastosowaniu dwóch lub nawet trzech siatek dyfrakcyjnych. Przy wyznaczaniu widma zmieniamy kąt nachylenia układu siatek dyfrakcyjnych. Tak skomplikowane monochromatory usuwają ponadto zakłócenia widma spowodowane niedoskonałością siatek dyfrakcyjnych [71].

W układzie detekcyjnym jest wymagana duża czułość fotopowielacza. Konieczna jest znajomość czułości w zależności od liczby falowej rejestrowanego promieniowania. Proces ramanowski jest dwufotonowy, a różnica między kwantem padającym a rozproszonym jest równa różnicy energii między poziomami kwantowymi ośrodka. W badaniach ramanowskiego rozpraszania światła korzysta się z transformaty fourierowskiej (FT - Raman) [90].



Rys. 32. Schemat aparatury ramanowskiej: Z-zwierciadło, F-filtr, ID-irysowa diafragma, P-rotujący polaryzator, AN-analizator, S-siatka dyfrakcyjna, M-dwusiatkowy monochromator, FP-fotopowielacz.

W niniejszej pracy doktorskiej pomiary rozpraszania ramanowskiego przeprowadzono wykorzystując urządzenie firmy Jobin-Yvon typu T64000 wyposażone w układ do mikroanalizy Olympus BH2-UMA z detektorem CCD. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza. Jako źródło wzbudzenia wykorzystano promieniowanie laserowe o długości fali $\lambda=488\text{nm}$ i mocy $P=4\text{mW}$. Powiększenie mikroskopu $10\times$ lub $100\times$. Rejestrację sygnału prowadzono w geometrii rozpraszania wstecznego. Poszczególne widma rejestrowano w 2 oknach pomiarowych: w zakresie $42,5\text{--}709,2\text{cm}^{-1}$ i w zakresie od $434,5$ do $1071,7\text{cm}^{-1}$.

Zarejestrowane widma oscylacyjne oraz analizę otrzymanych wyników przedstawiono w rozdziale 5.5 niniejszej dysertacji.

4.7. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH CIENKICH WARSTW

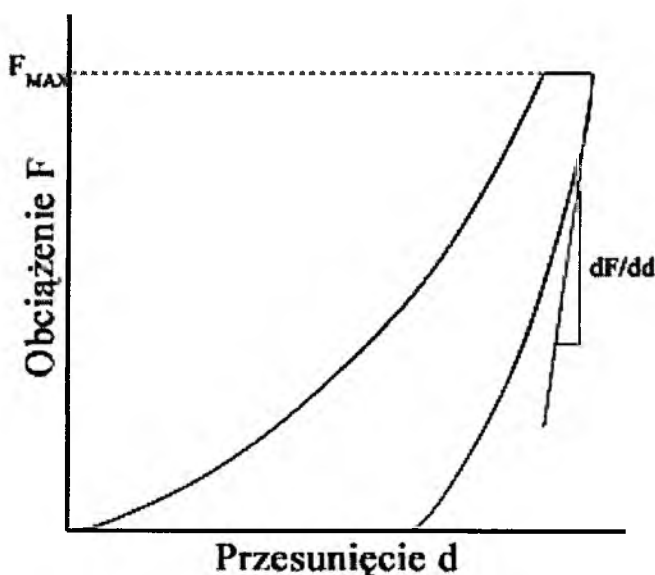
Twardość jest jedną z bardzo istotnych cech materiału z technologicznego i konstrukcyjnego punktu widzenia, jest miarą oporu jakie wykazuje ciało w czasie wciskania w niego wgłębnika, przy odkształceniach plastycznych. Takie sformułowanie definicji twardości wynika z faktu, iż większość metod pomiarowych polega na wciskaniu wgłębnika, aż do osiągnięcia odkształceń trwałych [91].

Konieczność określenia właściwości mechanicznych z małych objętości materiału zainicjowała gwałtowny rozwój technik badania twardości z wykorzystaniem wgłębników

(indentacja) - zarówno pod względem aparaturowym jak i sposobów analizy rejestrowanych danych eksperymentalnych [92].

Przy pomiarze twardości materiału o małej objętości (nanotwardość) stosowane są obciążenia o małej wartości i wgłębniki o małych rozmiarach, więc obszar wgłębienia jest rzędu mikrometrów [91].

W niniejszej pracy zastosowano pomiar nanotwardości wyhodowanych cienkich warstw BST60/40 przy pomocy wgłębnika Berkovich'a, charakteryzującego się trójkątną geometrią ostrosłupa. Podczas pierwszego etapu pomiaru następuje wgniatanie wgłębnika w materiał i rejestrowana jest głębokość wgniecenia. Następnie określana jest powierzchnia wgniecenia przy wykorzystaniu znanej geometrii wgłębnika, która z kolei służy do określenia wielu parametrów. Zapis wartości tych parametrów może być przedstawiony w postaci krzywej zależności przyłożonego obciążenia (F) od wielkości zagłębienia (przesunięcia) wgłębnika (d) (Rys. 33). Krzywa ta może służyć do określenia właściwości mechanicznych badanego materiału [93].



Rys. 33. Zależność obciążenia F od przesunięcia d w procesie nanoindentacji [93].

Nachylenie krzywej powstałej w wyniku odciążania materiału (dF/dd) określa sztywność S w miejscu kontaktu wgłębnika z badaną powierzchnią. Wartość ta ogólnie zawiera wkład pochodzący zarówno od materiału badanego jak i odpowiedzi samego urządzenia pomiarowego. Sztywność kontaktu S można wykorzystać do obliczenia zredukowanego modułu sprężystości E_r (10):

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{A(d_c)} \quad (10)$$

gdzie:

$A(d_c)$ -obszar wgłębienia przy zetknięciu głębokości d_c (głębokość

pozostałego wgniecenia),

β - stała geometryczna.

Twardość obliczana jest zgodnie ze wzorem (11) i określa stosunek maksymalnego obciążenia F_{max} do pola powierzchni obszaru wgniecenia A_r . Powierzchnia może być zmierzona po procesie indentacji przy pomocy mikroskopu AFM lub mikroskopu elektronowego.

$$H = \frac{F_{max}}{A_r} \quad (11)$$

gdzie:

F_{max} - maksymalne przyłożone obciążenie,

A_r - pole powierzchni obszaru wgniecenia.

W niniejszej pracy doktorskiej badania właściwości mechanicznych wyhodowanych cienkich warstw BST60/40 przeprowadzono z wykorzystaniem nanoindentera firmy Hysitron, którego fotografię przedstawiono na Rys. 34. Otrzymane wyniki pomiarów oraz ich analizę przedstawiono w rozdziale 5.6



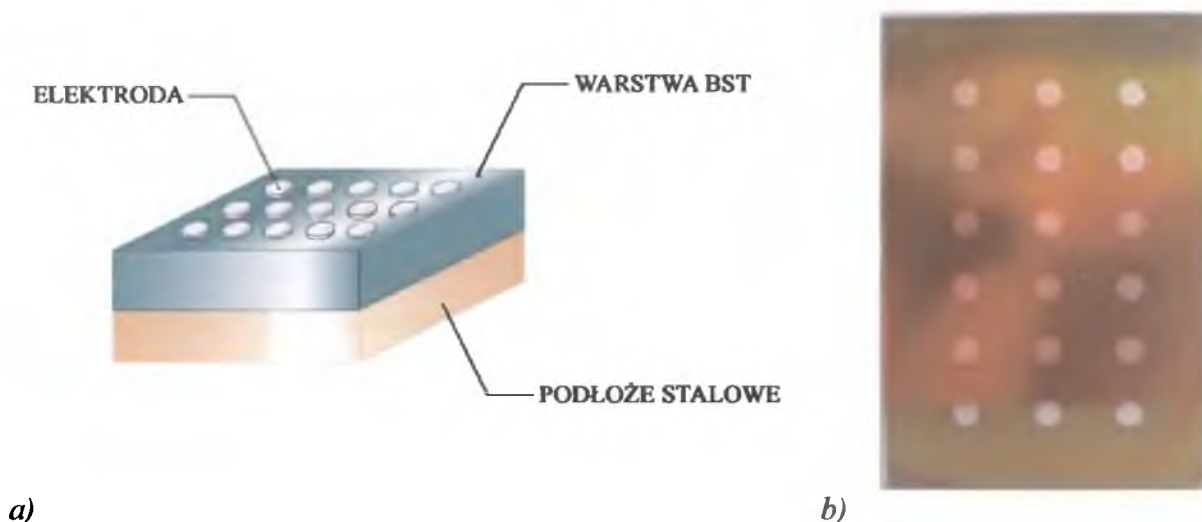
Rys. 34. Nanoindenter Hysitron TI 700UBi [94].

4.8. CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI DIELEKTRYCZNYCH CIENKICH WARSTW FERROELEKTRYCZNYCH

4.8.1. Konstrukcja kondensatora pomiarowego

Badania właściwości dielektrycznych przeprowadzono wykorzystując warstwę BST60/40 - 1, 3 i 5% MgO jako wypełnienie kondensatora płasko-równoległego (Rys. 35).

W tym celu na górną powierzchnię warstwy osadzonej na podłożu metalicznym nanoszono, metodą naparowania termicznego w próżni, okrągłe srebrne elektrody o średnicy w zakresie $\varnothing=1\text{-}2\text{mm}$.



Rys. 35. Konstrukcja kondensatora płasko – równoległego z naniesionymi elektrodami (a) oraz zdjęcie kondensatorów wykorzystanych do badań właściwości dielektrycznych w zakresie niskich częstotliwości (b).

4.8.2. Równania elektrostatyki i podstawowe pojęcia

Zgodnie z równaniem Poissona każdy ładunek swobodny jest źródłem indukcji elektrycznej D :

$$\operatorname{div} D = \rho_{sw} \quad (12)$$

gdzie:

ρ_{sw} - oznacza gęstość ładunku swobodnego (przewodzącego).

Na podstawie równania (12) neutralność elektryczną materii w zewnętrznym polu elektrycznym można opisać równaniem:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (13)$$

gdzie:

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ - przenikalność elektryczna próżni,

E - wektor natężenia pola elektrycznego,

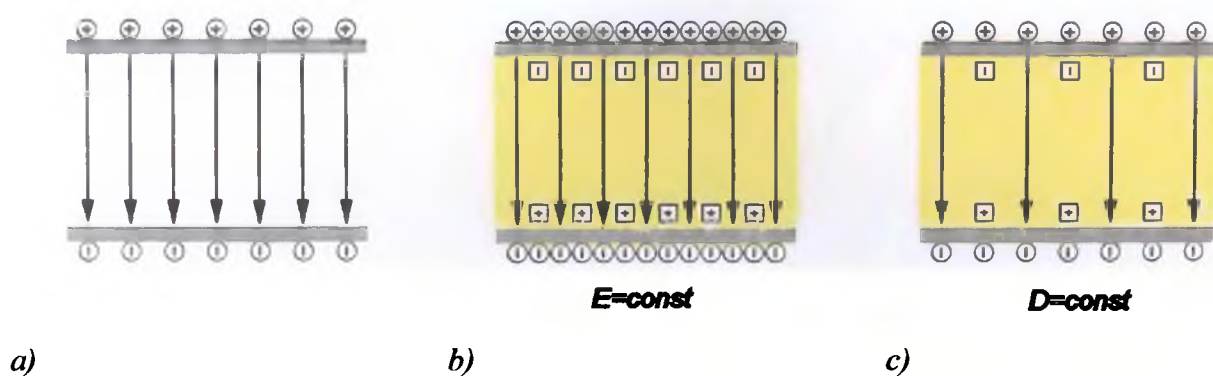
P - polaryzacja.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że równanie (13) spełnia się niezależnie od przyczyny wywołującej polaryzację. Polaryzacja może istnieć spontanicznie (polaryzacja piroelektryczna), może być wywołana naprężeniami mechanicznymi (polaryzacja piezoelektryczna) lub może być

indukowana przez zewnętrzne pole elektryczne (polaryzacja dielektryczna) [46].

Umieszczenie dielektryka między okładkami kondensatora podłączonego do źródła stałego napięcia U powoduje przepływ krótkotrwałego prądu elektrycznego oraz słabego w porównaniu z nim prądu stałego, w pierwszym przybliżeniu niezależnego od czasu. Pierwszy krótkotrwały efekt związany jest z polaryzowaniem się dielektryka, a drugi – z jego przewodnictwem elektrycznym [95]. W niniejszej pracy doktorskiej badaniom podlegały zarówno częstotliwościowe zależności mechanizmów polaryzacji (spektroskopia impedancyjna) jak i charakterystyki stałoprądowe (pomiar prądu upływu).

Rysunek Rys. 36 ilustruje umieszczenie dielektryka, odznaczającego się polaryzacją P , między okładkami kondensatora.



Rys. 36. Kondensator bez dielektryka (a), kondensator z dielektrykiem przy stałym napięciu pomiędzy elektrodami (b) oraz przy stałym ładunku na okładkach (c).

Jeśli proces umieszczenia zachodzi przy zachowaniu stałego pola elektrycznego $E=const$ (Rys. 36b), to zgodnie z równaniem (12) konieczny jest dopływ dodatkowego ładunku swobodnego w celu zwiększenia indukcji D . Jeśli natomiast umieszczenie dielektryka przeprowadzimy w warunkach zachowania ładunku na okładkach kondensatora, tzn. przy $D=const$ (Rys. 36c), pole elektryczne E oraz napięcie między elektrodami kondensatora zmniejszą się zgodnie z równaniem (13).

W przypadku interesującej nas polaryzacji dielektrycznej związek pomiędzy polaryzacją a polem elektrycznym opisuje się zależnością (14):

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (14)$$

prowadzącą do zależności (15):

$$D = \epsilon_0 (1 + \chi) E = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad (15)$$

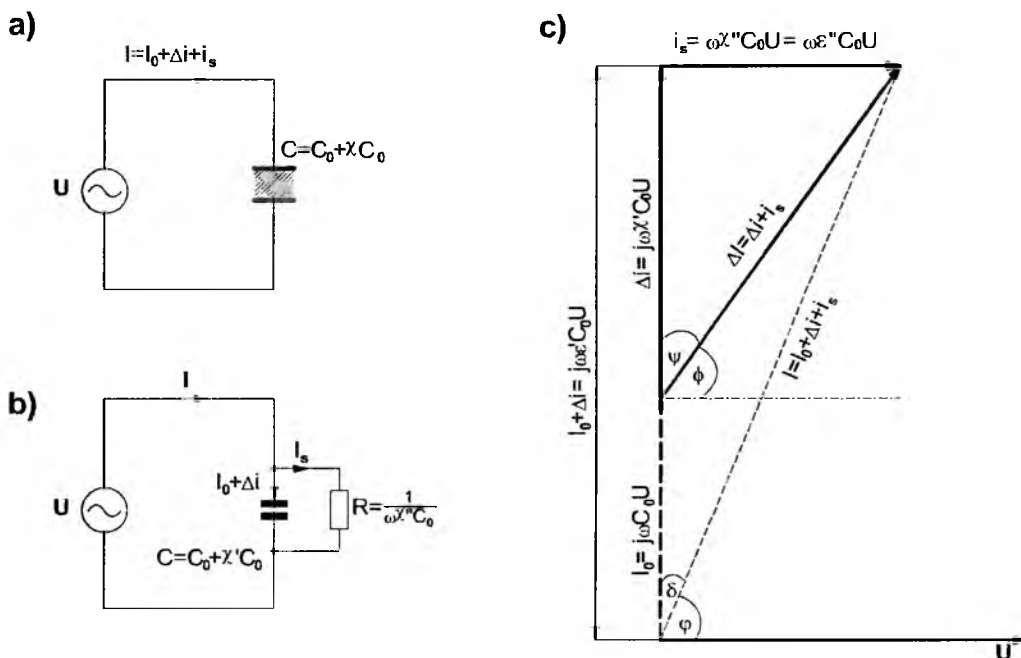
gdzie:

χ - podatność elektryczna,

ϵ_r - przenikalność elektryczna względna.

4.8.3. Układ z kondensatorem wypełnionym dielektrykiem stratnym

Rzeczywisty kondensator można przedstawić jako układ idealnego kondensatora z przyłączoną do niego równolegle rezystancją R (Rys. 37b). W kondensatorze wypełnionym dielektrykiem wykazującym straty poza prądem ładowania ($I_0 + \Delta i$) płynie prąd zgodny w fazie z przyłożonym napięciem, pochodzący od strat w dielektryku (i_s) (Rys. 37).



Rys. 37. Kondensator wypełniony dielektrykiem stratnym: a) obwód kondensatora, b) jego obwód zastępczy, c) związek między napięciem i prądami [95].

Kąt ψ , dopełniający do kąta ϕ , nazywamy kątem stratności dielektryka (Rys. 37c). Tangens kąta stratności $\tan \psi$ jest często używaną miarą strat dielektryka i wynosi (16):

$$\tan \psi = \frac{i_s}{\Delta i} = \frac{1}{\omega R \Delta C} \quad (16)$$

Wykorzystując pojęcie zespolonej podatności elektrycznej χ w postaci (17):

$$\chi = \chi' - j\chi'' \quad (17)$$

gdzie:

χ' - składowa rzeczywista podatności elektrycznej,

χ'' - składowa urojona podatności elektrycznej (współczynniki strat).

Tangens kąta stratności przedstawimy w postaci (18):

$$\tan \psi = \frac{\chi''}{\chi'} \quad (18)$$

Iloczyn częstości ω oraz współczynnika strat χ'' nazywamy przewodnością elektryczną dielektryka (19):

$$\sigma = \omega\chi'' \quad (19)$$

Zespolona podatność elektryczna χ opisuje makroskopowe właściwości dielektryka w polach elektrycznych różnych częstościach. Do określenia właściwości dielektrycznych często zamiast podatności χ stosuje się przenikalność elektryczną dielektryka ε , przyjmując, że przenikalność elektryczna, podobnie jak podatność, jest wielkością zespoloną (20):

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (20)$$

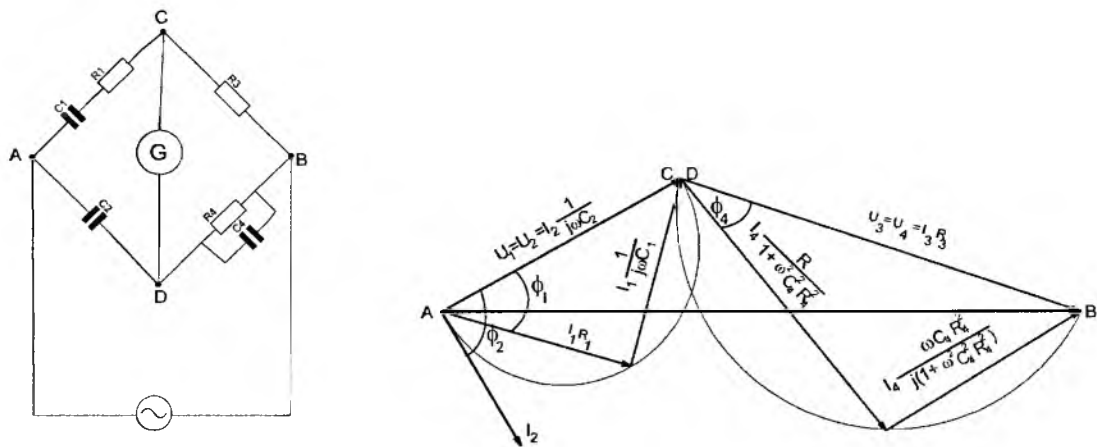
Tangens kąta strat δ (Rys. 37c) definiujemy jako stosunek natężenia prądu i_s związanego ze stratami w dielektryku do całkowitego natężenia $I_0 + \Delta i$ prądu płynącego w obwodzie kondensatora (Rys. 37) (21):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{i_s}{I_0 + \Delta i} = \frac{1}{\omega RC} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (21)$$

Zauważmy jeszcze, że związek pomiędzy zespoloną podatnością elektryczną χ i przenikalnością ε , jest następujący: $\chi'' = \varepsilon''$ oraz $\chi' = \varepsilon' - 1$.

4.8.4. Pomiary przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych

Do pomiaru pojemności (w celu wyznaczenia przenikalności elektrycznej względnej) przy częstotliwościach do $f=100\text{kHz}$ stosuje się powszechnie metody mostkowe (mostki różnicowe lub czteroramienne np. typu Scheringa) [96]. Schemat funkcjonalny mostka Scheringa oraz wektorowy wykres napięć przedstawiono na Rys. 38.



Rys. 38. Schemat funkcjonalny oraz wykres wektorowy napięć dla mostka Scheringa [96].

Gałęziami mostka są: mierzona pojemność C_1 z oporem strat R_1 , pojemność wzorcowa C_2 , opory bezindukcyjne R_3 i R_4 oraz regulowany kondensator C_4 . Mostek uziemiony jest w punktach A lub B . Impedancje gałęzi mostka mają postać (22):

$$\begin{aligned} Z_1 &= R_1 + \frac{1}{j\omega C_1}, \\ Z_2 &= \frac{1}{j\omega C_2}, \\ Z_3 &= R_3, \\ Z_4 &= \frac{1}{\frac{1}{R_4} + j\omega C_4} \end{aligned} \quad (22)$$

Z warunków równowagi mostka (23):

$$\begin{aligned} C_1 &= C_2 \frac{R_4}{R_3} \\ R_1 &= R_3 \frac{C_4}{C_2} \end{aligned} \quad (23)$$

wynika, że następująca zależność (24):

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_1 R_1 = \omega C_4 R_4 \quad (24)$$

Z drugiej strony $\operatorname{tg} \delta$ można definiować następująco (25):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\chi''}{\chi' + 1} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (25)$$

Urojone składowe podatności i przenikalności elektrycznej można wyrazić zależnością (26):

$$\chi'' = \varepsilon'' = (\chi' + 1) \omega C_4 R_4 = \varepsilon' \omega C_4 R_4 \quad (26)$$

Tangens kąta przesunięcia fazowego ψ między kierunkiem wektora polaryzacji P i wektora natężenia pola elektrycznego E wynosi (27):

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\chi''}{\chi'} = \left(1 + \frac{1}{\chi'} \right) \omega C_4 R_4 \quad (27)$$

Zastosowany w niniejszej pracy doktorskiej układ pomiarowy do badań przenikalności elektrycznej ε' i tangensa kąta strat dielektrycznych $\operatorname{tg} \delta$ cienkich warstw oparty został o miernik impedancji QuadTech 1920.

Podstawowe dane techniczne miernika QuadTech 1920:

- częstotliwość sygnału testowego: $f=20\text{Hz}-1\text{MHz}$, $\pm 0,01\%$,
- zakresy pomiarowe: $L=0,01\text{nH}-100\text{kH}$, $C=0,01\text{fF}-10\text{F}$, $R=0,01\text{m}\Omega-100\text{M}\Omega$,
- dokładność pomiaru $\pm 0,05\%$,
- poziomy sygnałów testowych: $U=5\text{mV}-20\text{V}$, $I=50\mu\text{A}-200\text{mA}$.

Wygląd urządzenia do pomiaru przenikalności elektrycznej ε' i tangensa kąta strat dielektrycznych $\operatorname{tg} \delta$ pokazano na Rys. 39a, natomiast zdjęcie celi pomiarowej z dociskowymi elektrodami przedstawiono na Rys. 39b.



a)



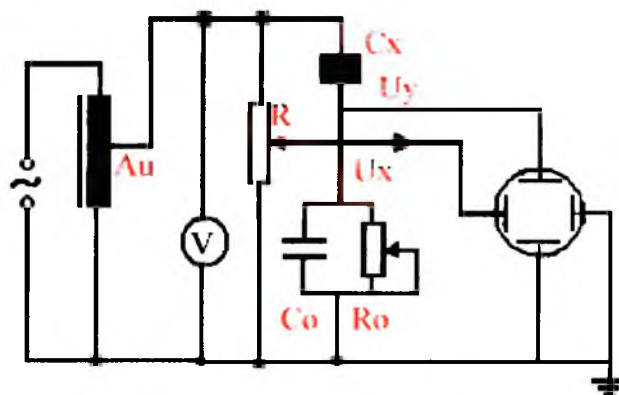
b)

Rys. 39. Układ pomiarowy właściwości dielektrycznych cienkich warstw BST-MgO.

4.8.5. Pomiar pętli histerezy dielektrycznej

Do pomiaru pętli histerezy dielektrycznej zastosowano układ Sawyera-Towera. Schemat ideowy układu Sawyera-Towera przedstawiono na (Rys. 40). Składa się on z dwóch dzielników napięcia: oporowego R , z którego sinusoidalne zmienne napięcie jest podawane na poziome

płytki odchylenia oscyloskopu, i pojemnościowe (C_0 , C_x), w którym znajduje się nadana próbka ferroelektryczna. Dzielnik pojemnościowy zawiera ponadto bezstratny kondensator C_0 , z którego zbieramy napięcie U_y , na płytce Y oscyloskopu. Ponieważ C_0 i C_x stanowią układ szeregowy to ładunek zgromadzony na kondensatorze C_0 jest równy ładunkowi C_x . Natomiast gdy $C_0 \gg C_x$, wtedy praktycznie całe napięcie podawane na dzielnik odłoży się na próbce (C_x). Napięcie zbierane z C_0 jest proporcjonalne do zgromadzonego na nim (i na C_x) ładunku [8, 97].



Rys. 40. Schemat układu Sowyera-Towera [97].

W niniejszej pracy doktorskiej pomiary pętli histerezy dielektrycznej oraz pomiary zależności pojemnościowo-napięciowych dla cienkich warstw BST60/40 przeprowadzono z wykorzystaniem uniwersalnego testera ferroelektrycznego RT66A firmy Radiant Technologies. Urządzenie RT66A, którego zdjęcie przedstawiono na Rys. 41a, zapewnia możliwości pracy zarówno w układzie Sawyera-Towera jak i w układzie tzw. masy pozornej.

Do pomiaru właściwości dielektrycznych w przedziale temperatur od -20°C do 60°C wykorzystano stanowisko pomiarowe, którego podstawowym elementem wykorzystywanym do osiągnięcia niskich temperatur jest ogniwo Peltiera (TM – 127-1,4-6,0), celę pomiarową (Rys. 41b) i zasilacz.



a)



b)

Rys. 41. Urządzenie pomiarowe Radian RT66A (a) oraz cewa pomiarowa wykorzystywana w zakresie temperatury: od $T=-20^{\circ}\text{C}$ do $T=60^{\circ}\text{C}$ (b).

4.8.6. Spektroskopia impedancyjna

Charakterystyki właściwości dielektrycznych w domenie częstotliwości dokonano z zastosowaniem spektroskopii impedancyjnej.

Spektroskopia impedancyjna (SI) oznacza pomiar liniowej elektrycznej odpowiedzi badanego materiału na pobudzenie małym sygnałem elektromagnetycznym w szerokim paśmie częstotliwości i analizie tej odpowiedzi w celu uzyskania użytecznych informacji o fizykochemicznych właściwościach materiału [98].

Wyniki pomiarów uzyskane metodą SI zawierają wartości części rzeczywistej i części urojonej impedancji lub admitancji zmieniającej się w funkcji czasu lub częstotliwości. Na podstawie otrzymanego w wyniku pomiaru zbioru wartości zespolonej wielkości elektrycznej, zmierzonej w funkcji częstotliwości w przedziale kilku dekad można dokonać pełnej analizy dynamicznych właściwości mierzonego obiektu [99].

Właściwości te dla układów liniowych w dziedzinie częstotliwości opisuje transmitancja widmowa $H(\omega)$. Wielkość ta charakteryzuje zależność między wejściowym sygnałem sinusoidalnym $x(t)=X\sin(\omega t)$, a odpowiedzią w postaci sygnału sinusoidalnego, przesuniętego w fazie $y(t)=Y\sin(\omega t + \phi)$ dla tej samej pulsacji ω i definiowana jest zależnością (28) [100]:

$$H(\omega) = |H(\omega)| \cdot e^{j\phi(\omega)} \quad (28)$$

W spektroskopii impedancyjnej $H(\omega)$ przyjmuje postać impedancji $Z(\omega)$ lub admitancji $Y(\omega)$. Impedancję wyrażają wzory (29) i (30) [99]:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = |Z(\omega)| \cdot e^{j\phi(\omega)} \quad (29)$$

$$Z(\omega) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z \quad (30)$$

gdzie:

$\text{Re } Z$ - część rzeczywista impedancji,

$\text{Im } Z$ - część urojona impedancji.

Do prezentacji wyników pomiarów, dokonanych przy pomocy IS, wykorzystywana jest zazwyczaj jedna (lub więcej) z czterech funkcji a mianowicie: zespolona impedancja (Z^*), zespolona admitancja (Y^*), zespolona przenikalność elektryczna (ϵ^*) oraz zespolony moduł elektrycznym (M^*) [99, 101]. Pomimo, iż różni autorzy wykorzystują różne formalizmy matematyczne do prezentacji wyników badań, dla lepszego zrozumienia zachodzących w materiale zjawisk polaryzacyjnych korzystne jest przedstawienie wyników (wykresów)

w kilku alternatywnych, lecz w zasadzie równoważnych, reprezentacjach [102].

W niniejszej pracy doktorskiej wykorzystano układ pomiarowy zbudowany w oparciu o analizator częstotliwościowy Solartron 1260 z interfejsem dielektrycznym typu Solartron 1269. Analizę i dopasowanie danych doświadczalnych do odpowiedzi założonego modelu matematycznego (równoważnego obwodu elektrycznego) przeprowadzono w oparciu o oprogramowanie ZView. Uzyskane wyniki i ich analizę przedstawiono w rozdziale 5.7.4 niniejszej dysertacji.

4.9. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI MIKROFALOWYCH

Do opisu podstawowych parametrów obwodów mikrofalowych stosuje się trzy podstawowe sposoby opisu [103]:

- opis polowy – oparty na rozwiązaniach równań Maxwella,
- opis obwodowy – korzystający z pojęć impedancji, admitancji oraz posługuje się obwodami zastępczymi i odpowiednimi zapisami,
- opis za pomocą macierzy rozproszenia – obwód mikrofalowy jest opisany dla danej częstotliwości za pomocą pewnej liczby bezwymiarowych liczb zespolonych zwanych reflektancjami (S_{11}) i transmitancjami (S_{12}).

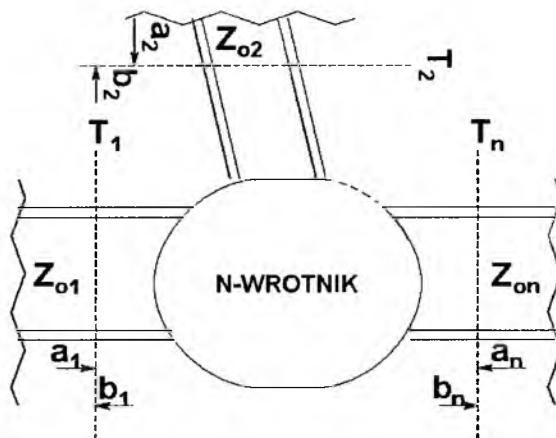
W niniejszej pracy zastosowano opis podstawowych parametrów obwodów mikrofalowych za pomocą metody rozproszenia. Reflektancje S_{11} i transmitancje S_{12} można bezpośrednio zmierzyć oraz są one związane układem równań liniowych z zespolonymi amplitudami napięć fal dobiegających i odbiegających od obwodu. Graficznym przedstawieniem jest graf przepływu sygnału [103].

Typową dla techniki mikrofalowej formą opisu właściwości wielowrotników są macierze rozproszenia, ponieważ [103]:

- współczynniki macierzy są bezpośrednio związane z takimi parametrami, jak rozkłady napięć i prądów czy też moce fal rozchodzących się w przewodnicach dołączonych do wielowrotnika,
- głównym kierunkiem rozwoju mikrofalowej techniki pomiarowej było konstruowanie nowych generacji przyrządów przeznaczonych do bezpośredniego pomiaru współczynników macierzy rozproszenia.

Na Rys. 42 przedstawiono schematycznie N -wrotnik mikrofalowy. W dołączonych do niego przewodnicach falowych o impedancjach charakterystycznych Z_{o1} , Z_{o2} , ..., Z_{oN} określono płaszczyzny odniesienia T_1 , T_2 , ..., T_N . Przez a_1 , a_2 , ..., a_N oznaczono unormowane względem impedancji charakterystycznych – zespolone amplitudy napięć fal dobiegających do N -wrotnika

i analogicznie przez b_1, b_2, \dots, b_N – unormowane amplitudy napięć fal odbiegających od niego [103].



Rys. 42. N-wrotnik mikrofalowy z oznaczonymi płaszczyznami odniesienia i unormowanymi, zespolonymi amplitudami napięć fal rozchodzących się w połączonych z nimi przewodnicami [103].

Miedzy amplitudami a macierzą współczynników rozproszenia $[S]$ istnieje zależność (31):

$$[b] = [S] \cdot [a] \quad (31)$$

gdzie:

$$[b] = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_N \end{bmatrix} \quad [a] = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_N \end{bmatrix} \quad (32)$$

Macierz rozproszenia $[S]$ definiowana jest jako (33):

$$[S] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1N} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{N1} & S_{N2} & \dots & S_{NN} \end{bmatrix} \quad (33)$$

Współczynniki macierzy rozproszenia $[S]$ dla $(n, m = 1, \dots, N)$:

gdzie:

S_{nn} - reflektancja,

S_{nm} dla $n \neq m$ transmitancja.

W ogólnym przypadku N -wrotnika nieodwracalnego macierz $[S]$ jest opisana przez $2N^2$ niezależnych parametrów. N -wrotnik jest odwracalny, gdy spełniony jest warunek: $S_{nm} = S_{mn}$ [103].

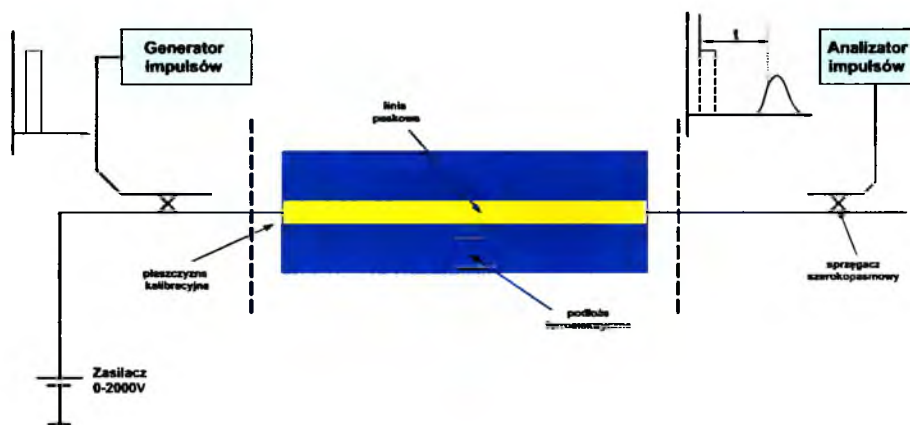
Celem określenia właściwości mikrofalowych wykorzystano w niniejszej pracy dwuwrotnik liniowy, którym była cienka warstwa BST-MgO wyhodowana na podłożu stalowym. W celu przeprowadzenia badań, na górną powierzchnię warstwy naniesiono metodą rozpylania katodowego podłużną elektrodę w celu utworzenia linii paskowej. Konstrukcja kondensatora pomiarowego z linia paskową przedstawiona jest na Rys. 43.



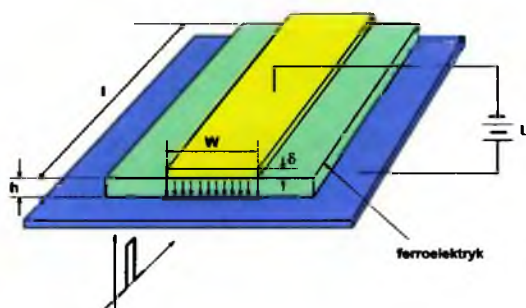
Rys. 43. Konstrukcja kondensatora z linia paskową jako górną elektrodą.

Idea pomiaru właściwości ferroelektryków metodą impulsową, zastosowana w niniejszej pracy doktorskiej, polega na pomiarze opóźnienia impulsu t po przejściu przez odcinek linii paskowej o długości l , której podłoże wypełnione jest ferroelektrykiem [7].

Schemat stanowiska pomiarowego impulsowej metody pomiaru ferroelektryków w zakresie mikrofal przedstawiono na Rys. 44 natomiast sposób polaryzowania warstwy BST60/40 napięciem stałym przedstawiono na Rys. 45.



Rys. 44. Schemat stanowiska pomiarowego impulsowej metody pomiaru ferroelektryków w zakresie mikrofal [7].



Rys. 45. Polaryzowanie ferroelektryka w impulsowej metodzie pomiaru ferroelektryków w zakresie mikrofal [7].

5. PROJEKTOWANIE I WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH WARSTW BST DOMIESZKOWANYCH MgO

5.1. WYTWARZANIE CIENKICH WARSTW BST Z DOMIESZKĄ MgO

5.1.1. Etapy procesu technologicznego

Do syntezy materiału $(1-y)\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 - y\text{MgO}$ użyto metodę zol-żel bazującą na wykorzystaniu prekursorów w postaci octanu baru ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Aldrich 99%), octanu strontu ($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Aldrich 99%), octanu magnezu ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Aldrich 99%) i butanolanu tytanu ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, Fluka 97%) oraz rozpuszczalników: stężonego kwasu octowego (CH_3COOH , POCH 99.9%) i alkoholu *n*-butylowego ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, POCH 99,9%). Ogólny schemat otrzymywania cienkich warstw BST domieszkowanych magnezem pokazano na Rys. 46.

Masę bizmutu, strontu i tytanu obliczono do przygotowania $m=10$ g roztworu prekursora BST – 1, 3, 5% MgO. Masę atomową: tytanianu baru strontu $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$, octanu baru $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, octanu strontu $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, i *n*-butanolanu tytanu $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$ obliczono z wzorów podanych poniżej:

- $M_{\text{at. Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3} = 0,6M_{\text{at. Ba}} + 0,4 M_{\text{at. Sr}} + M_{\text{at. Ti}} + 3 M_{\text{at. O}_2} = 203,3782 \text{ [g/mol]},$
- $M_{\text{at. Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 255,416 \text{ [g/mol]},$
- $M_{\text{at. Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 205,709 \text{ [g/mol]},$
- $M_{\text{at. Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4} = 340,338 \text{ [g/mol]}.$

Masę baru, strontu i tytanu potrzebną do otrzymania $m=10$ g prekursora BST-MgO obliczono z proporcji (34), (35), (36):

$$\frac{0,6\text{molBa}(\text{CH}_3\text{COO})_2}{x} = \frac{1\text{molBa}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3}{10\text{g}} \Rightarrow x = 7,1839\text{g} \quad (34)$$

$$\frac{0,6\text{molSr}(\text{CH}_3\text{COO})_2}{x} = \frac{1\text{molBa}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3}{10\text{g}} \Rightarrow x = 3,8572\text{g} \quad (35)$$

$$\frac{1\text{molTi}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4}{x} = \frac{1\text{molBa}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3}{10\text{g}} \Rightarrow x = 15,9542\text{g} \quad (36)$$

Masę magnezu Mg potrzebną do otrzymania $m=10\text{g}$ prekursora BST domieszkowanego 1, 3 i 5% MgO obliczono z następujących proporcji (37), (38), (39):

$$\frac{1\text{molBa}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3}{10\text{g}} = \frac{0,01\text{molMg}}{x} \Rightarrow x = 0,0114\text{g} \quad (37)$$

$$\frac{1\text{molBa}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3}{10\text{g}} = \frac{0,03\text{molMg}}{x} \Rightarrow x = 0,0341\text{g} \quad (38)$$

$$\frac{1\text{molBa}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3}{10\text{g}} = \frac{0,05\text{molMg}}{x} \Rightarrow x = 0,0569\text{g} \quad (39)$$

Magnez wprowadzono do środowiska reakcji w postaci uwodnionego octanu magnezu $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Celem przeliczenia masy magnezu na octan magnezu przy zawartości 1, 3 i 5% molowych skorzystano z proporcji (40), (41), (42):

$$\frac{1\text{molMg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{x} = \frac{1\text{molMg}}{0,0114\text{g}} \Rightarrow x = 0,0950\text{g} \quad (40)$$

$$\frac{1\text{molMg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{x} = \frac{1\text{molMg}}{0,0341\text{g}} \Rightarrow x = 0,2845\text{g} \quad (41)$$

$$\frac{1\text{molMg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{x} = \frac{1\text{molMg}}{0,0569\text{g}} \Rightarrow x = 0,4745\text{g} \quad (42)$$

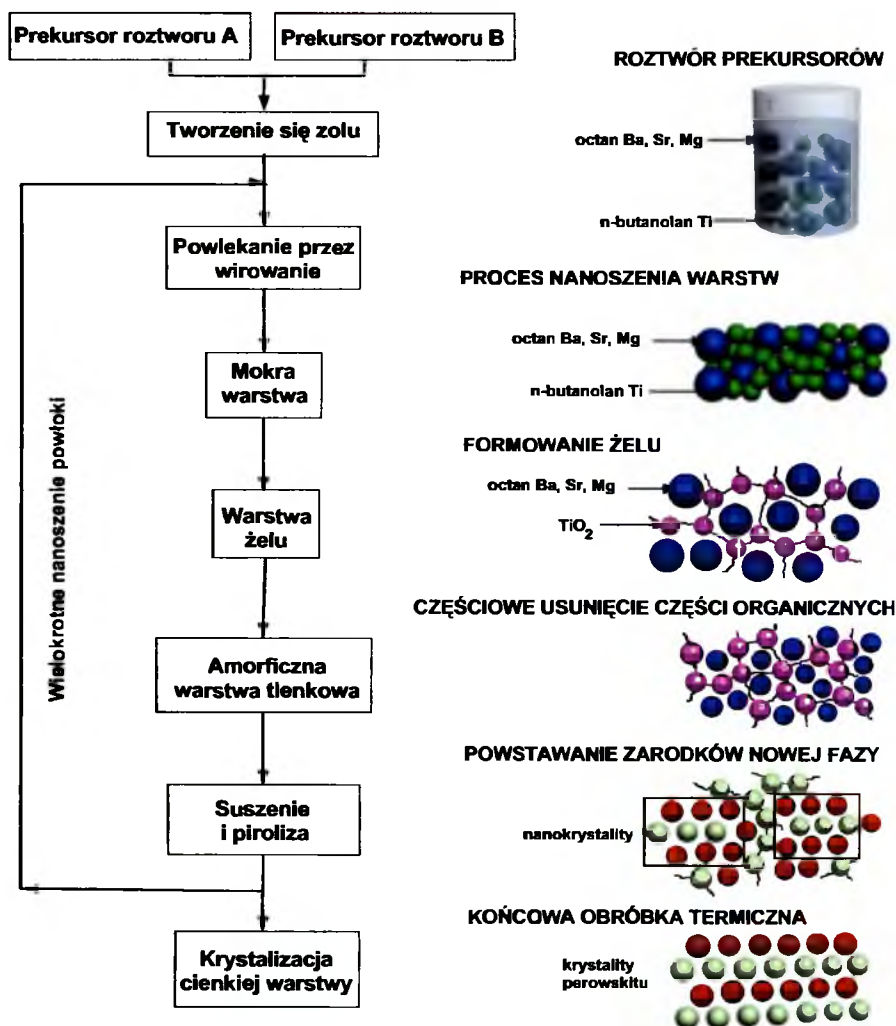
Masa substratów użytych w reakcji wynosiła odpowiednio:

- masa baru $m_{\text{Ba}}=7,1839\text{ g}$,
- masa strontu $m_{\text{Sr}}=3,8572\text{ g}$,
- masa tytanu $m_{\text{Ti}}=15,9542\text{ g}$,
- masa magnezu: 1% molowych MgO $m_{\text{Mg}}=0,0950\text{g}$, 3% molowych MgO $m_{\text{Mg}}=0,2845\text{g}$, 5% molowych MgO $m_{\text{Mg}}=0,4745\text{g}$.

Na wadze laboratoryjnej odważono obliczoną z proporcji potrzebną masę substratów. W cylindrze miarowym odmierzone 30 ml kwasu octowego i 10 ml butanolu. Roztwór prekursora BST-MgO otrzymano poprzez połączenie roztworu prekursora A i roztworu prekursora B (Rys. 46).

Roztwór prekursora A otrzymano w następujący sposób: odważone ilości

stechiometryczne octanu baru $\text{Ba}(\text{COOCH}_3)_2$ i octanu strontu $\text{Ba}(\text{COOCH}_3)_2$ rozpuszczono w stężonym kwasie octowym CH_3COOH w stosunku molowym 1:1. Podczas przygotowywania roztworu dla domieszkowanych warstw dodawano również octanu magnezu. Roztwór mieszano w temperaturze $T=70^\circ\text{C}$ w czasie $t=1\text{h}$, aż do rozpuszczenia składników a następnie ochłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymany roztwór był klarowny, koloru białego. Roztwór prekursora B uzyskano poprzez rozpuszczenie *n*-butanolu tytanu $\text{Ti}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4$ w butanolu $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, stale mieszając mieszadłem magnetycznym przez czas $t=30$ minut. Powstały w ten sposób roztwór był klarowny barwy żółtosłomkowej. Następnie prekursor roztworu A i B połączono ze sobą mieszając, przez czas $t=30$ minut. Otrzymany roztwór prekursorów był transparentny. Przed procesem nanoszenia roztworu, komercyjne podłoża polerowane jednostronnie, wygotowano w acetyloacetonie w celu odłuszczenia powierzchni.



Rys. 46. Ogólny schemat wytwarzania cienkich warstw BST metodą żol-żel.

Roztwór prekursorów $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 - \text{MgO}$ nakładano na podłoża stalowe, korundowe oraz krzemowe. W celu naniesienia warstw $(1-y)\text{BST} - y\text{MgO}$ na podłoża metalowe ze stali typu AISI304 (OH18N9) zastosowano metodę powlekania przez wirowanie. Proces powlekania

przez wirowanie cienkich warstw BST z domieszką MgO przeprowadzono na wirówce odśrodkowej KW-4A natomiast proces suszenia przeprowadzono na płycie grzejnej KW-4AH (Rys. 47).

Proces powlekania przeprowadzono w temperaturze pokojowej, natomiast pirolizę w temperaturze $T=350^{\circ}\text{C}$. Proces powlekania przebiegał dwuetapowo: pierwszy etap z prędkością wirowania $n=2000\text{obr./min.}$ przez $t=30\text{s}$, drugi $n=3000\text{obr./min.}$ przez $t=30\text{s}$. Proces powlekania powtarzano, aż do wytworzenia warstw o grubości ok. 400nm . Krystalizację warstw przeprowadzano poprzez wyżarzanie w temperaturze $T=600^{\circ}\text{C}$, 650°C , 700°C w ciągu $t=2\text{h}$.

W wyniku procesu technologicznego otrzymano cienkie warstwy BST60/40 bez domieszek oraz domieszkowane w ilości 1, 3, 5% molowych MgO.



Rys. 47. Wirówka odśrodkowa KW-4A (a) i płyta grzejna KW-4AH (b) firmy Chemat Technology wykorzystane w procesie technologicznym osadzania warstw.

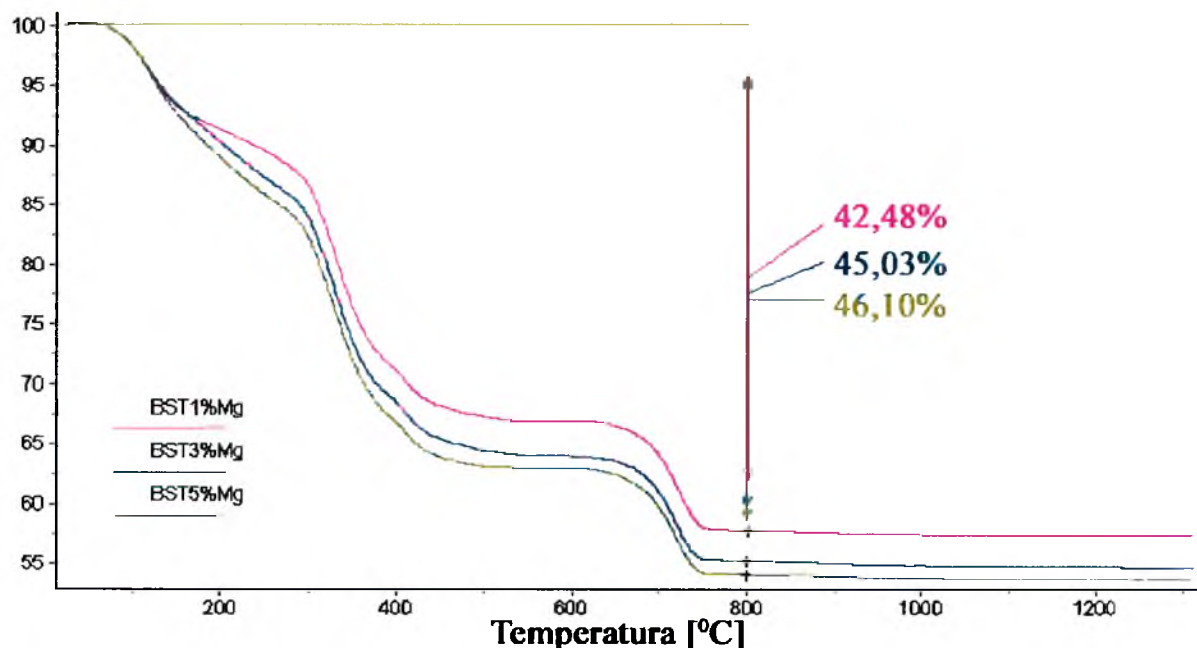
5.1.2. Analiza termiczna proszków wysuszonego żelu

Celem określenia sposobu zachowania żelu pod wpływem temperatury tzn. określenia zakresów temperaturowych występowania reakcji rozkładu substancji organicznych oraz krystalizacji materiału BST-MgO przeprowadzono analizę termiczną żelu BST z domieszką 1, 3 i 5% MgO.

Zestawienie ubytku masy na krzywej TG dla wysuszonego żelu BST o stosunku molowym Ba/Sr = 60/40 z domieszką 1, 3, 5% molowych MgO pokazano na Rys. 48. Na krzywej TG możemy zaobserwować trzy wyraźne zakresy temperaturowe ubytku masy.

Pierwszy ubytek masy zachodzący z największą prędkością do temperatury około $T=300^{\circ}\text{C}$, drugi w zakresie temperatury $\Delta T=300-400^{\circ}\text{C}$ i trzeci powyżej temperatury $T=600^{\circ}\text{C}$.

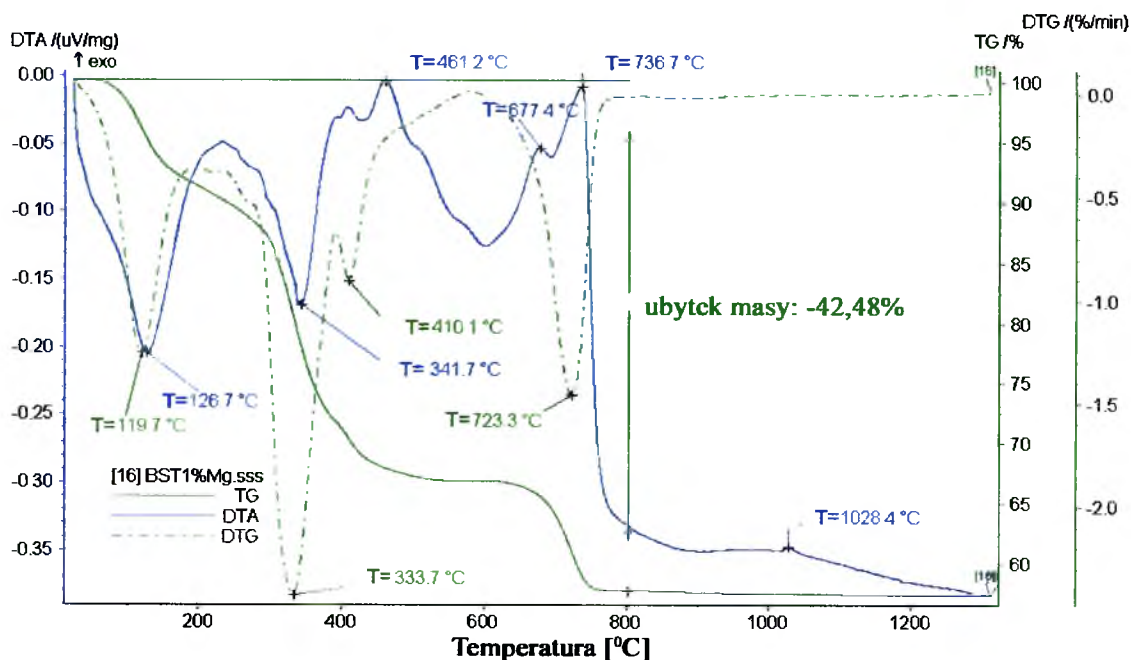
TG [%]



Rys. 48. Krzywa ubytku masy TG dla wysuszonego żelu BST60/40 domieszkowanego 1, 3, 5% MgO.

Dla żelu BST 60/40 z zawartością domieszki: 1% MgO ubytek masy na krzywej TG wynosi 42,48%, dla 3% MgO ubytek masy wynosi 45,03% a dla domieszki 5% MgO - 46,10%.

Rezultaty przeprowadzonych badań termicznych dla proszków BST 60/40 - 1%MgO pokazano na Rys. 49.



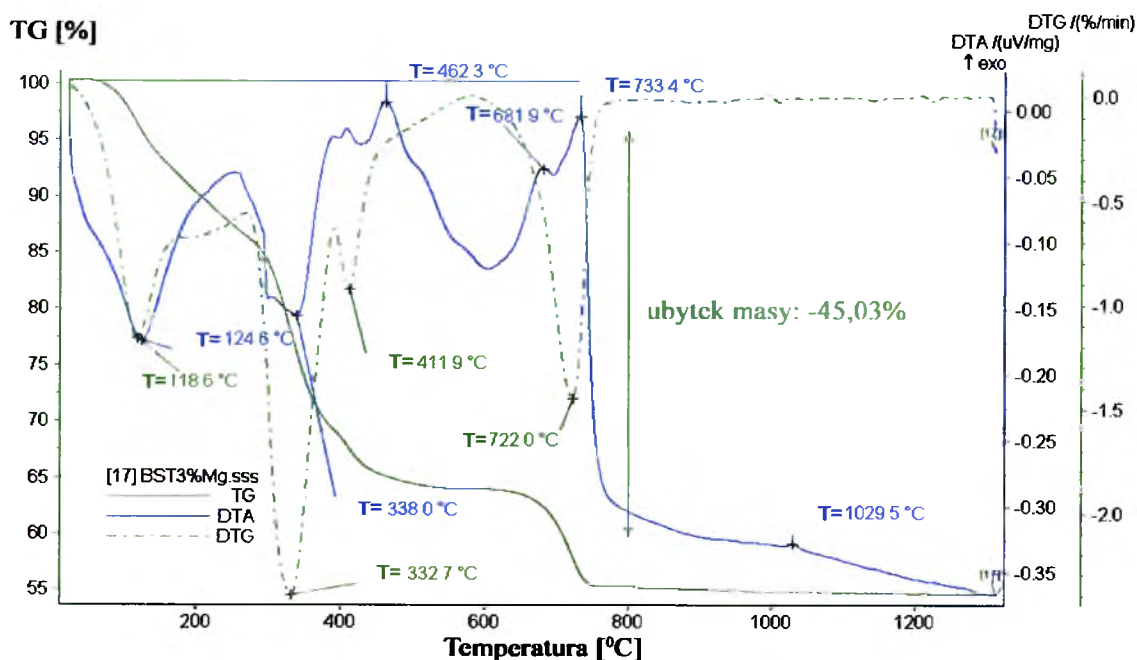
Rys. 49. Analiza termograwimetryczna żelu BST-1%MgO.

Dla żelu BST-1%MgO minimum endotermiczne na krzywej DTA występujące w temperaturze $T=126,7^{\circ}\text{C}$, odpowiadające pierwszemu etapowi ubytku masy na krzywej TG, który zachodzi z największą prędkością w temperaturze $T=119,7^{\circ}\text{C}$ odpowiada odparowaniu rozpuszczalników. Pierwszy etap kończy się w temperaturze około $T=300^{\circ}\text{C}$. Drugi zauważalny ubytek masy występuje w zakresie temperatur $T=300-400^{\circ}\text{C}$. Odpowiadające mu endotermiczne minimum na DTA, występujące w temperaturze $T=341^{\circ}\text{C}$ można powiązać z rozkładem części organicznej żelu. Najwyższa prędkość ubytku masy zachodzi w temperaturze $T=333,7^{\circ}\text{C}$. Niewielkie egzotermiczne maksimum w temperaturach $T=461$ i 677°C może być związane z krystalizacją faz pośrednich. W przypadku tytanianu baru strontu otrzymywanego metodą żolowo-żelową charakterystyczne jest tworzenie faz pośrednich: począwszy od fazy amorficznej do fazy perowskitowej. Charakter faz pośrednich i krystalizacja zależą od zastosowanych prekursorów [32, 104].

Trzeci zauważalny ubytek masy zachodzi w przedziale temperatur $T=650-750^{\circ}\text{C}$. Najwyższa prędkość ubytku masy zachodzi w temperaturze $T=723,3^{\circ}\text{C}$. Odpowiadające mu egzotermiczne maksimum w temperaturze $T=736,7^{\circ}\text{C}$ można przypisać uwalnianiu się produktów ubocznych reakcji.

Powyżej temperatury $T=750^{\circ}\text{C}$ nie obserwujemy ubytku masy, za to niewielkie egzotermiczne maksimum pojawia się w temperaturze $T=1028^{\circ}\text{C}$. Dalszy wzrost temperatury będzie sprzyjał krystalizacji BST bez zachodzenia reakcji chemicznych [105].

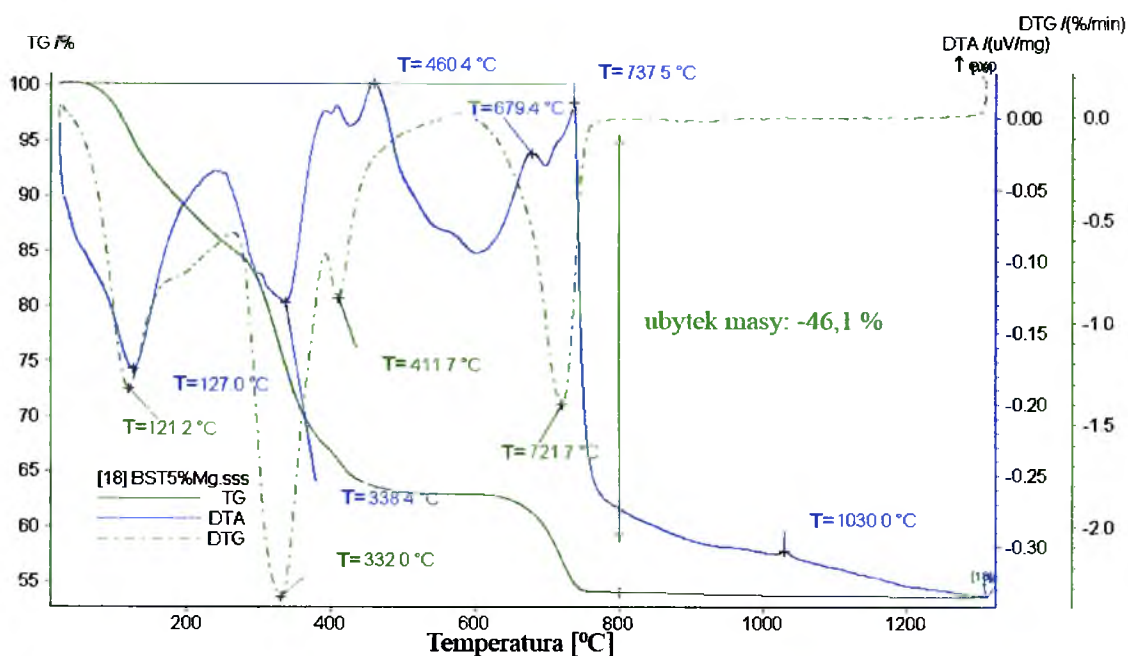
Analizę termiczną przeprowadzono dla żelu BST 60/40 – 3% MgO (Rys. 50).



Rys. 50. Analiza termogravimetryczna żelu BST-3%MgO.

Wzrost zawartości domieszki MgO z 1% do 3% molowych spowodował, iż pierwsze minimum endotermiczne na krzywej DTA przesunęło się w stronę niższej temperatury ($T=124,6^{\circ}\text{C}$), podobnie jak temperatura odpowiadająca maksymalnej prędkości ubytku masy na krzywej TG ($T=118,7^{\circ}\text{C}$). Drugie endotermiczne minimum na krzywej DTA ($T=338^{\circ}\text{C}$) również przesunęło się w stronę niższych temperatur. Natomiast kolejne dwa egzotermiczne maksima występujące na krzywej DTA w temperaturze $T=462$ i 681°C przesunęły się w stronę wyższych temperatur. Trzeci zauważalny ubytek masy zaobserwowano w zakresie temperatur około $\Delta T=700-740^{\circ}\text{C}$ a odpowiadające mu egzotermiczne maksimum w temperaturze $T=733,4^{\circ}\text{C}$. Temperatura ($T=740^{\circ}\text{C}$) powyżej, której nie obserwujemy ubytku masy zmniejszyła się, za to niewielkie egzotermiczne maksimum w temperaturze $T=1029^{\circ}\text{C}$ nieznacznie przesunęło się w stronę wyższej temperatury.

Przy dalszym wzroście domieszki MgO do 5% molowych (Rys. 51) pierwsze endotermiczne minimum na krzywej DTA zaobserwowane w temperaturze $T=127^{\circ}\text{C}$ przesunęło się w stronę wyższych temperatur.



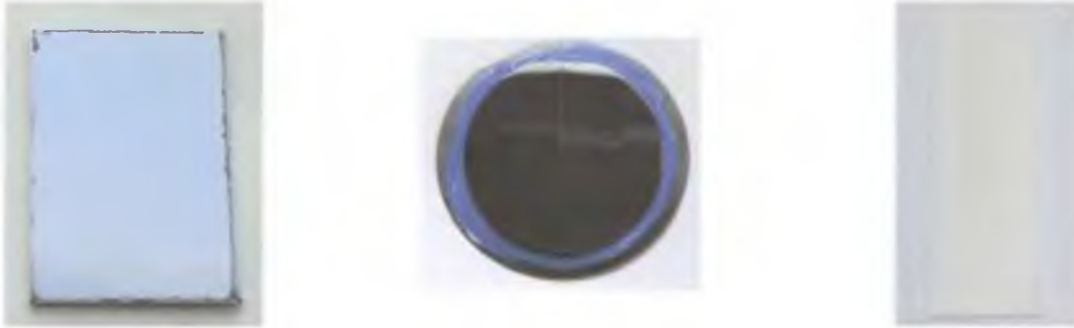
Rys. 51. Analiza termogravimetryczna żelu BST-5%MgO.

Drugi ubytek masy na krzywej TG i odpowiadające mu endotermiczne minimum zachodzi w porównywalnej temperaturze ($T=338,4^{\circ}\text{C}$). Następny ubytek masy i odpowiadające mu egzotermiczne maksimum na krzywej DTA występujące w temperaturze $T=737,5^{\circ}\text{C}$ nieznacznie przesunęło się w stronę wyższych temperatur. Temperatura ($T=721^{\circ}\text{C}$) powyżej, której nie zaobserwowano ubytku masy na krzywej TG przesunęła się w stronę niższych temperatur.

Z przeprowadzonej analizy wynika, iż w miarę wzrostu zawartości domieszki MgO ubytek masy na krzywej TG wzrasta.

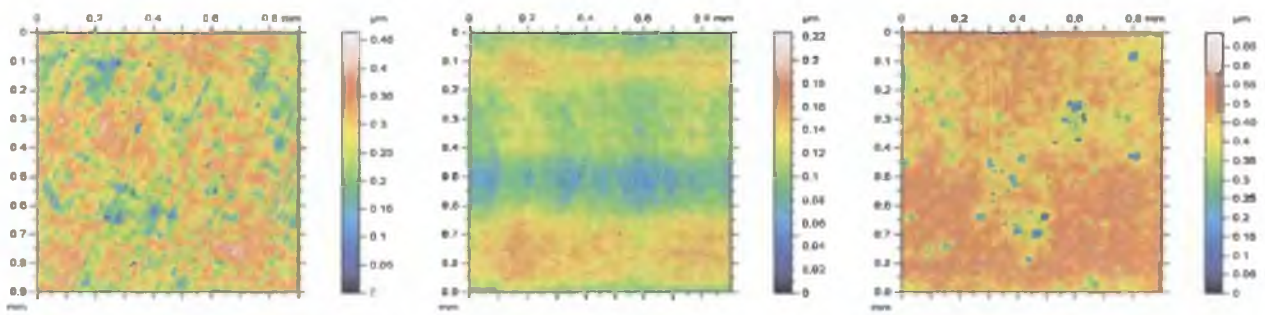
5.2. REZULTATY ANALIZY STRUKTURY GEOMETRYCZNEJ PODŁOŻY

Podłoża, na które наносzono roztwór stały to: stal, krzem i korund (Rys. 52).

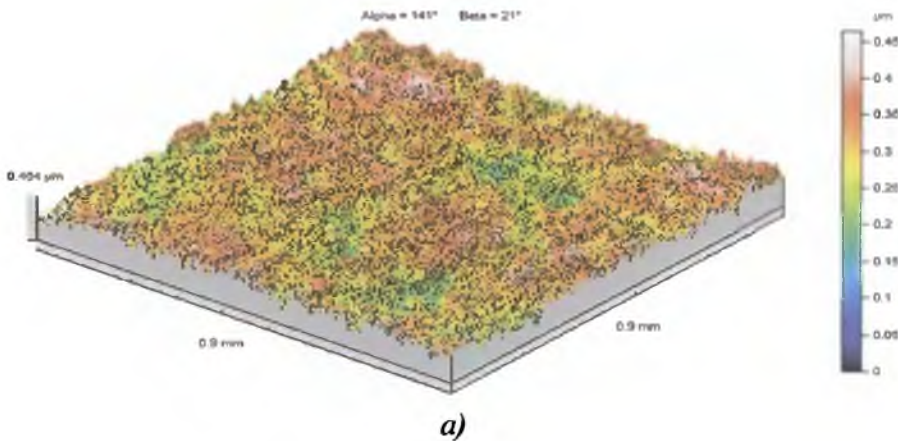


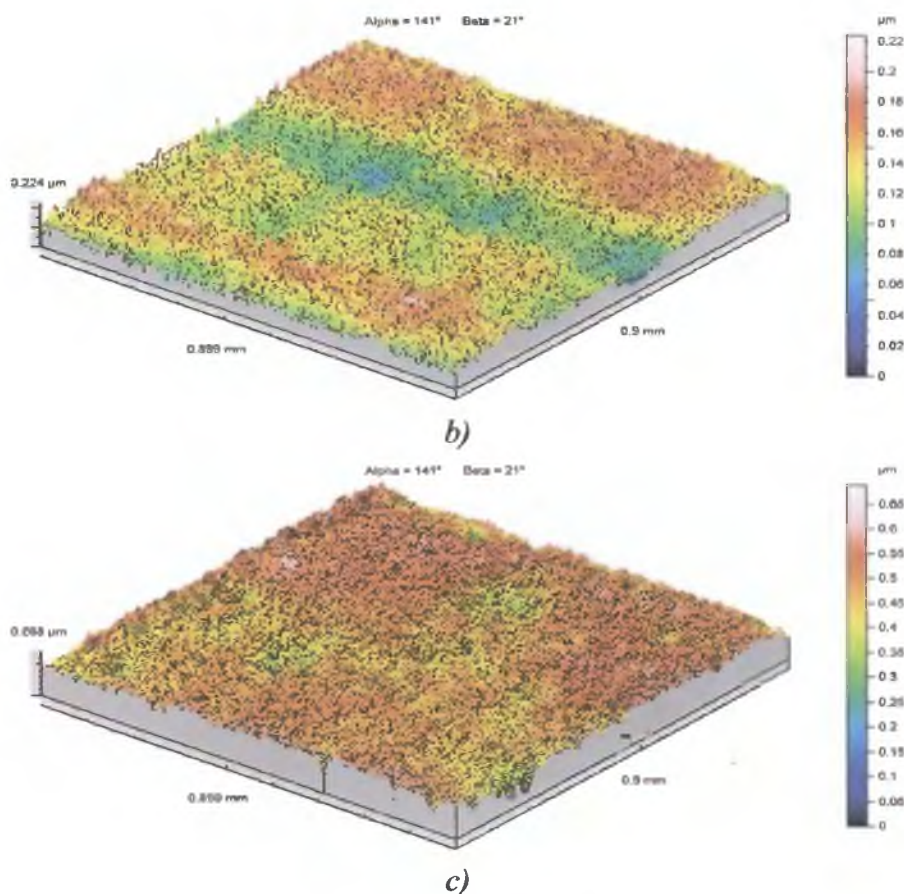
a) b) c)
Rys. 52. Fotografie podłoży: stalowego (a) krzemowego (b) i korundowego (c) wykorzystanych do hodowli warstw BST60/40 - MgO.

W wyniku przeprowadzonej analizy stereometrycznej otrzymano obrazy powierzchni podłoży jako mapy intensywności kolorów (Rys. 53) oraz obrazy izometryczne (3D) badanej powierzchni podłoży (Rys. 54).



a) b) c)
Rys. 53. Obrazy powierzchni podłoży jako mapy intensywności kolorów podłoży:
a) stal, b) krzem, c) korund.





Rys. 54. Obrazy izometryczne (3D) badanej powierzchni podłoży:
a) stal, b) krzem, c) korund.

W wyniku przeprowadzonych badań powierzchni podłoży uzyskano parametry, które zestawiano w tabeli Tab. 2. Opis parametrów przedstawiono w rozdziale 4.3 niniejszej dysertacji.

Tab. 2. Parametry stereometryczne podłoży.

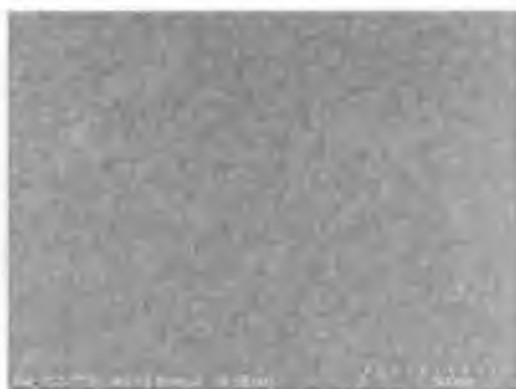
| PARAMETR | PODŁOŻE STAL | PODŁOŻE KRZEM | PODŁOŻE KORUND |
|-------------------------|--------------|---------------|----------------|
| S_p [μm] | 0,192 | 0,112 | 0,224 |
| S_v [μm] | 0,272 | 0,112 | 0,464 |
| S_t [μm] | 0,464 | 0,224 | 0,688 |
| S_z [μm] | 0,4 | 0,16 | 0,624 |
| S_a [μm] | 0,05 | 0,024 | 0,049 |

Na podstawie przeprowadzonej analizy parametrów trybologicznych można stwierdzić, iż podłożem o najbardziej gładkiej powierzchni jest podłoże krzemowe. Natomiast podłoże

z polerowanej stali nierdzewnej odznacza się lepszymi parametrami stereometrycznymi niż podłoże z polikrystalicznego Al_2O_3 .

5.3. ANALIZA MIKROSTRUKTURY POWIERZCHNI I SKŁADU CHEMICZNEGO WARSTW BST

Obrazy SEM mikrostruktury powierzchni cienkich warstw BST60/40 domieszkowanych 1, 3 i 5% MgO przedstawiono na Rys. 55, Rys. 56 i Rys. 57.



Rys. 55. SEM cienkiej warstwy BST domieszkowanej 1% molowych MgO.



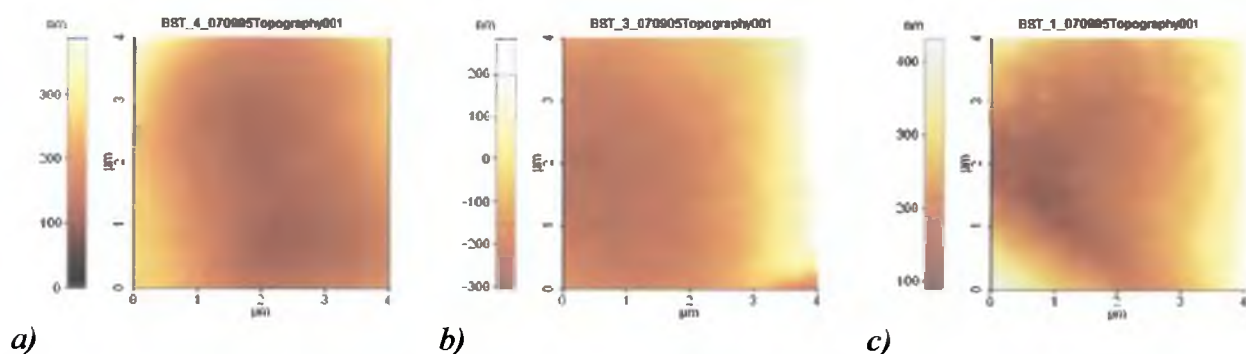
Rys. 56. SEM cienkiej warstwy BST domieszkowanej 3% molowych MgO.



Rys. 57. SEM cienkiej warstwy BST domieszkowanej 5% molowych MgO.

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, iż otrzymane cienkie warstwy BST60/40 domieszkowane MgO dobrze przylegały do podłoża i nie zaobserwowano żadnych barier pomiędzy warstwą a podłożem w postaci fazy amorficznej czy porów. Na podstawie obrazów SEM nie stwierdzono różnicy w wielkościach ziaren badanych warstw. Powierzchnia otrzymanych warstw była gładka, pozbawiona pęknięć i rys.

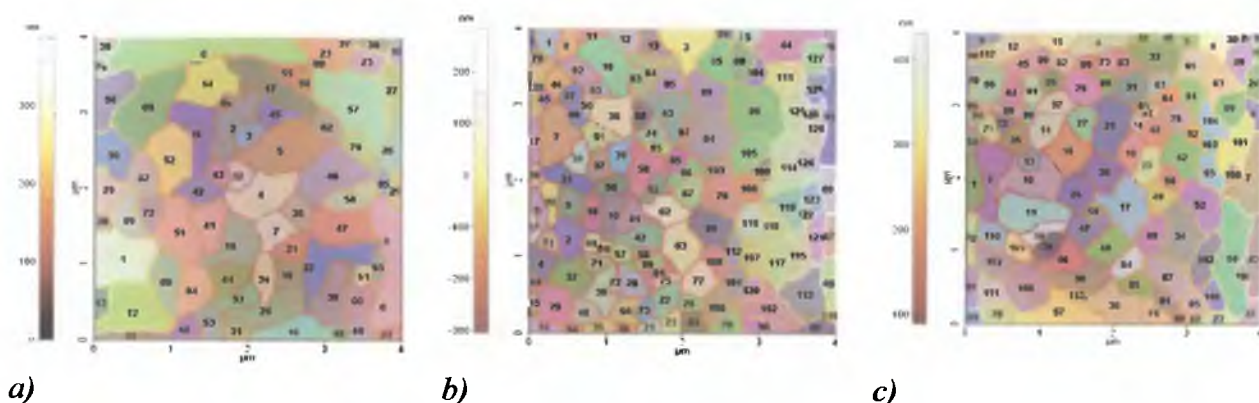
Współczesne oprogramowanie daje możliwość dokładnej analizy mikrostruktury. Topografię cienkich warstw BST60/40 domieszkowanych 1, 3 i 5% molowych MgO uzyskaną w wyniku badań mikroskopem AFM pokazano na Rys. 58.



Rys. 58. Topografia cienkich warstw BST 60/40 domieszkowanych:

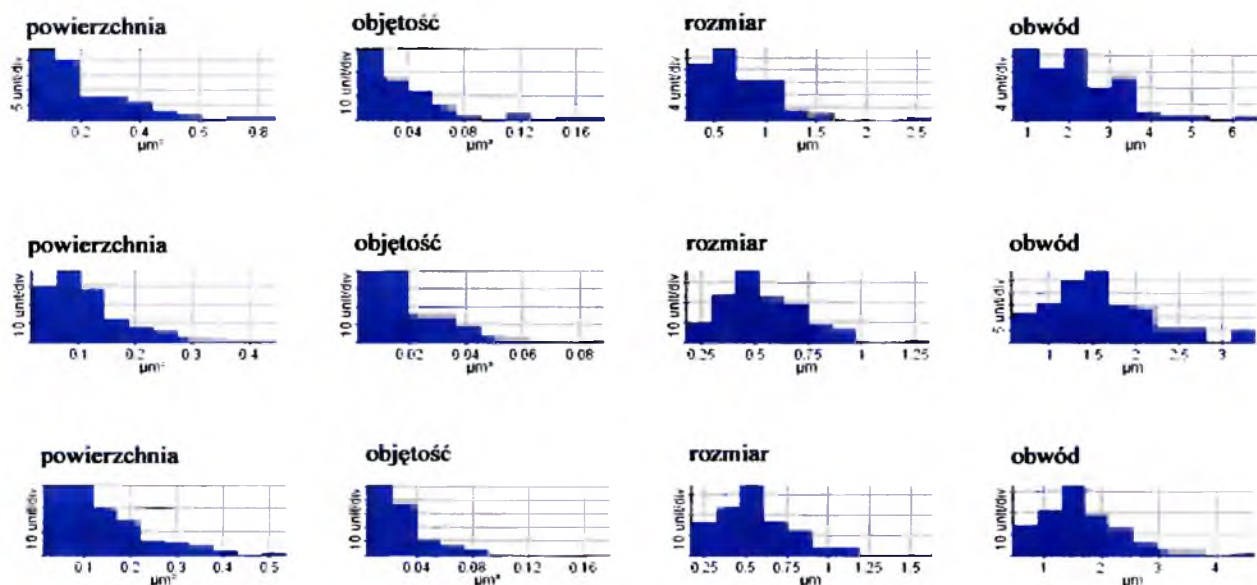
a) 1% MgO, b) 3% MgO, c) 5% MgO wyżarzanych w temperaturze $T=700^{\circ}\text{C}$ w czasie $t=2\text{h}$.

Dokładną analizę mikrostruktury otrzymanych warstw przeprowadzono przy użyciu programu komputerowego XEI, służącego do detekcji poszczególnych ziaren (Rys. 59).



Rys. 59. Topografia cienkich warstw BST 60/40 domieszkowanych: a) 1% MgO, b) 3% MgO, c) 5% MgO wyżarzanych w temperaturze $T=700^{\circ}\text{C}$ w czasie $t=2\text{h}$.

Histogramy obrazujące rozkład powierzchni, objętości, rozmiaru i obwodu ziaren dla cienkich warstw BST domieszkowanych 1%, 3% i 5% MgO przedstawiono na Rys. 60, natomiast średnie wielkości tych parametrów zestawiono w tabeli Tab. 3.



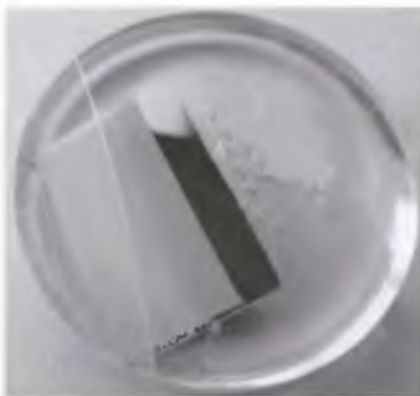
Rys. 60. Histogramy powierzchni, objętości, rozmiaru i obwodu ziaren dla cienkich warstw BST domieszkowanych: a) 1% MgO, b) 3% MgO, c) 5% MgO.

Tab. 3 Parametry charakteryzujące uziarnienie cienkich warstw BST-60/40 domieszkowanych 1, 3 i 5% MgO

| SKŁAD CIENKICH WARSTW | ŚREDNIA POWIERZCHNIA ZIAREN [μm^2] | ŚREDNIA OBJĘTOŚĆ ZIAREN [μm^3] | ŚREDNI ROZMIAR ZIAREN [μm] | ŚREDNI OBWÓD ZIAREN [μm] |
|-----------------------------|---|---|---|---|
| BST - 1%MgO | 0,2111 | 0,0368 | 0,733 | 2,176 |
| BST - 3%MgO | 0,1173 | 0,01992 | 0,533 | 1,603 |
| BST - 5%MgO | 0,134 | 0,02877 | 0,555 | 1,674 |

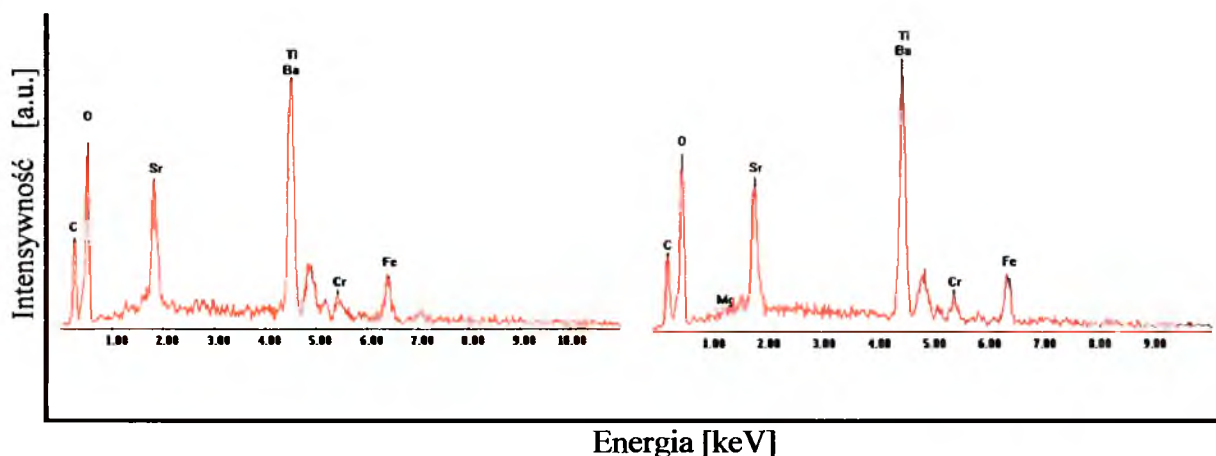
Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, iż w miarę wzrostu domieszki magnezu z 1% do 3% zauważa się zmniejszenie wartości wszystkich analizowanych parametrów. Przy dalszym zwiększaniu zawartości domieszki z 3 do 5% MgO następuje wzrost średniej powierzchni, objętości, rozmiaru i obwodu ziaren.

Pomiary EDS składu chemicznego przeprowadzono na polerowanych zgładach wyhodowanych cienkich warstw BST-MgO. (Rys. 61).



Rys. 61. Polerowany zgląd cienkiej warstwy BST - MgO wyhodowanej na podłożu stalowym.

Wyniki analizy w postaci normowanych widm zarejestrowanych w różnych punktach przekroju warstwy przedstawiono na Rys. 62.

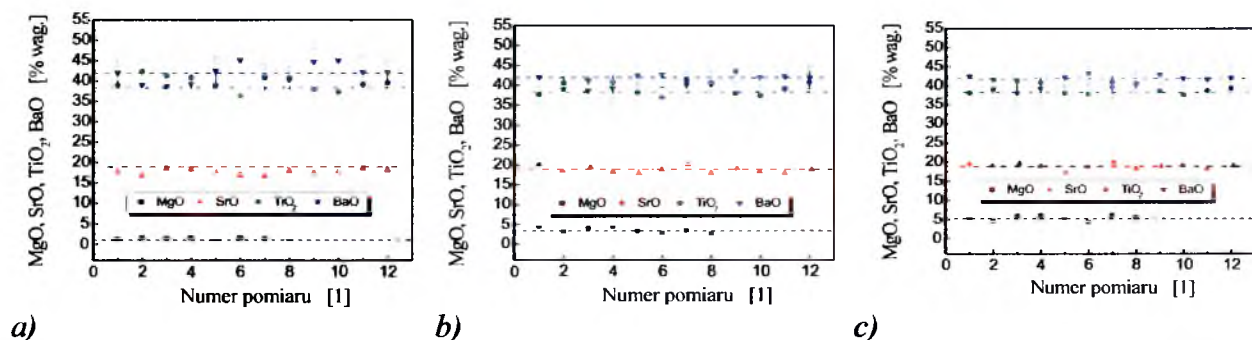


Rys. 62. Przykładowe widma energetyczne EDS analizy składu chemicznego cienkiej warstwy BST domieszkowanej 5%mol. MgO osadzone na podłożu stalowym.

Spektrum, czyli zbiór linii promieniowania charakterystycznego z tłem promieniowania ciągłego jest wyskalowane na osi odciętych w kiloelektronowoltach (keV), natomiast na osi rzędnych w liczbie impulsów. Linie spektralne przewyższające tło tworzą tzw. piki, natomiast oznaczenie tych linii zawiera symbol reprezentujący nazwę pierwiastka.

Można zauważyć, że widma zawierają linie pierwiastków Ba, Sr oraz Ti stanowiących składniki warstwy BST, linie Mg pochodzące od domieszki akceptorowej warstwy oraz linie pierwiastków Fe i Cr pochodzących od podłoża stalowego. Widoczna linia C wywołana została przez napylenie węglowej warstwy przewodzącej podczas pomiarów mikroskopowych.

Wartości liczbowe intensywności poszczególnych linii Ba, Sr oraz Ti oraz intensywności tła wykorzystane zostały do obliczeń ilościowych składu chemicznego. Rezultaty obliczeń rzeczywistego składu chemicznego w przeliczeniu na proste tlenki pokazano na Rys. 63. Linie poziome oznaczają teoretycznie założony skład chemiczny.



Rys. 63. Wyniki obliczeń składu chemicznego cienkiej warstwy BST60/40 domieszkowanej: a) 1% MgO, b) 3% MgO, c) 5% MgO opracowane na podstawie analizy EDS.

Na podstawie obliczeń można stwierdzić, iż otrzymano założony skład chemiczny. Różnica pomiędzy założonym teoretycznym składem chemicznym a uzyskanym podczas eksperymentu w przeliczeniu na poszczególne tlenki wynosi ok. 3%.

Na podstawie przeprowadzonej analizy, można zauważyć, że zastosowana technologia pozwoliła na wytworzenie jednorodnych pod względem składu chemicznego warstw BST-MgO odznaczających się zachowaniem zadanej stechiometrii.

Kontrolę składu chemicznego wytworzonych cienkich warstw ($\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{O}_3$) o zawartości molowej magnezu 1%, 3% i 5% nałożone na podłoża stalowe PN OH18N9 (Ni 8-9%, Cr 17-19%, C 0,07%) przeprowadzono przy pomocy analizy spektralnej metodą XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry).

W celu pomiaru składu chemicznego metodą XPS zastosowano następujące parametry analizy:

- pomiarowe pasmo energii od -2eV do 1400eV,
- krok pomiarowy co 0,800eV,
- czas zliczania 20ms,
- powierzchnia 1mm × 2mm
- przy pomiarach kilku linii „multiplex” z dużą zdolnością rozdzielczą (tzw. HRES): przy kroku pomiarowym 0,100eV i czasie zliczania 100ms.

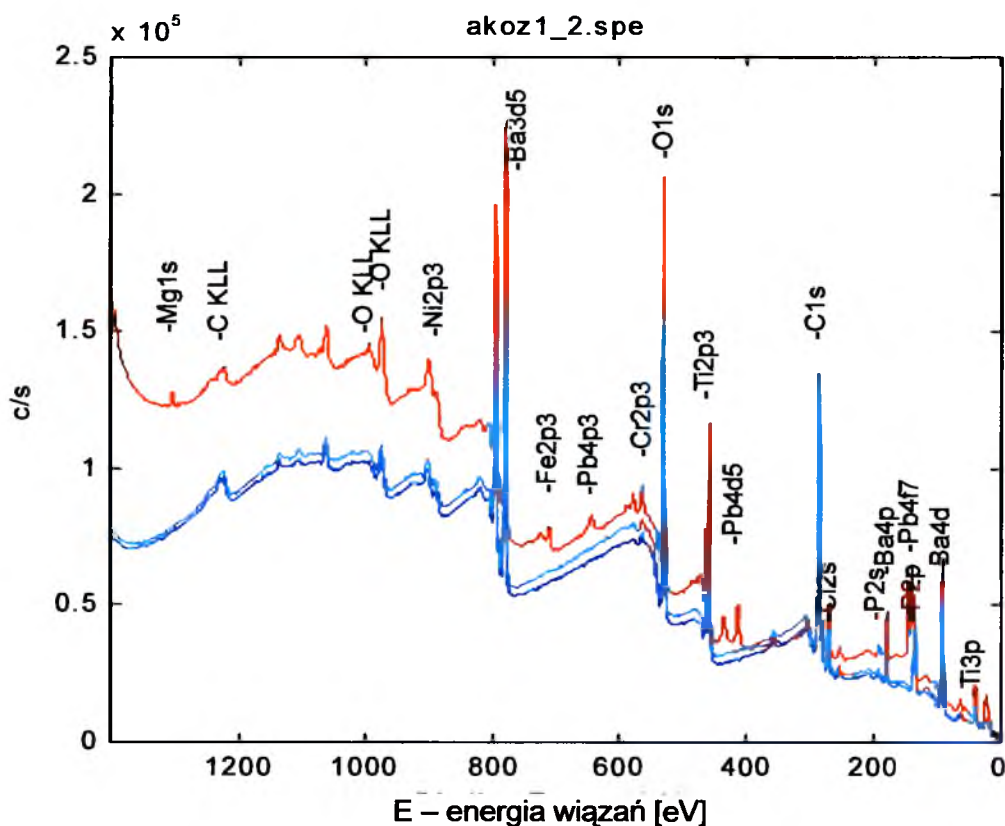
Fotografie warstwy BST60/40 -1% MgO poddanej badaniom na XPS przedstawiono na Rys. 64. Można zauważyć ciemną linię na powierzchni warstwy – ślad promieniowania rentgenowskiego. Efekt pozostawienia śladu można przypisać generacji defekty sieci krystalicznej, prawdopodobnie punktowych, w których spulchowane są elektrony. Przypominają one centry barwne występujące w kryształach jonowych, np. w NaCl.

Kolor złoty na zdjęciach, jest efektem ubocznym oświetlenia. W rzeczywistości powierzchnia stołu i płytka są szare.



Rys. 64. Cienka warstwa BST - 1%MgO poddana działaniu promieniom rentgenowskim podczas badania XPS.

Wyniki analizy składu chemicznego na powierzchni cienkiej warstwy BST domieszkowanej 1%, 3% i 5% molowych MgO pokazano na Rys. 65, linia ciemnoniebieska domieszce 1% MgO, a jasnoniebieska 3% Mg a czerwona odpowiada domieszce 5% MgO. Energia wiązania normalizowana do linii $C1s$ wynosi 285 eV.

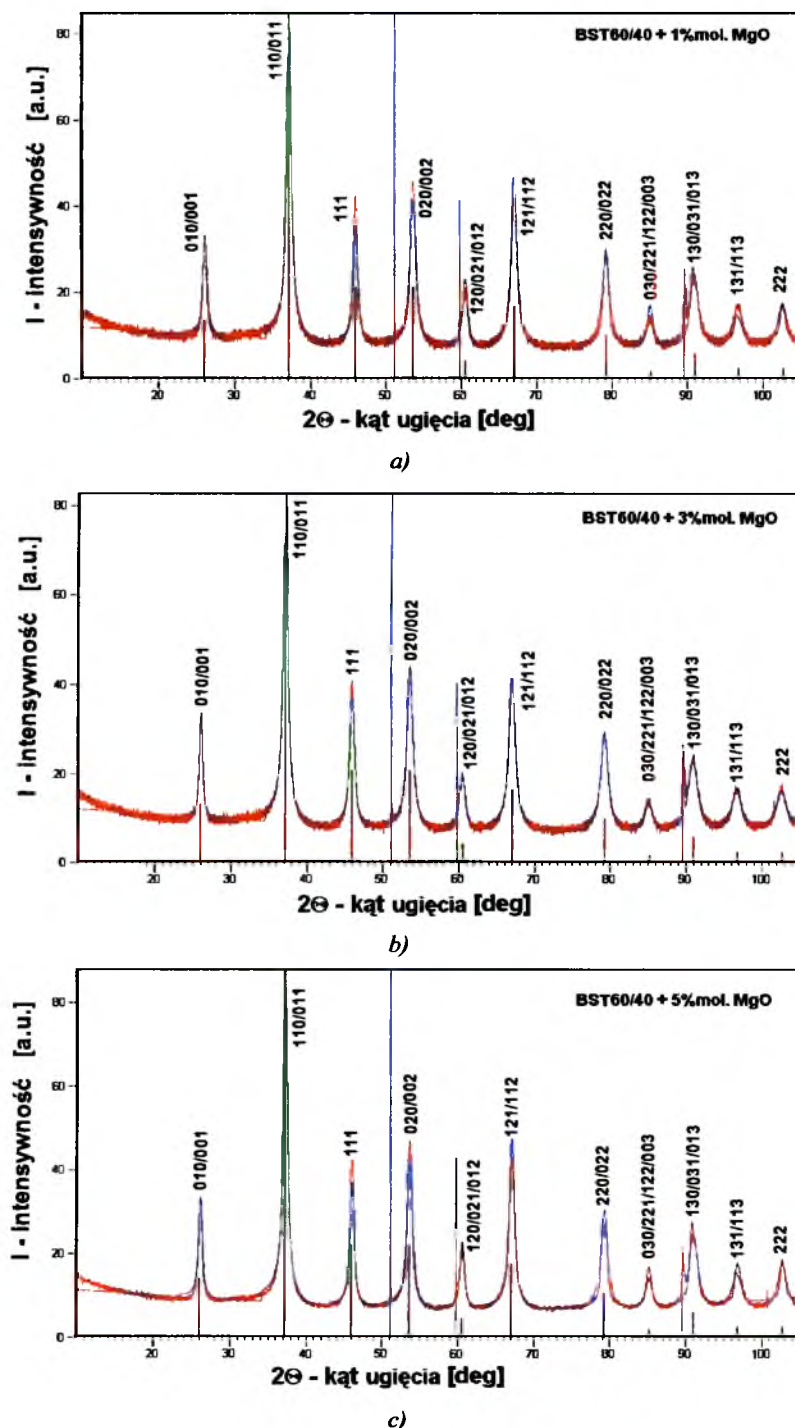


Rys. 65. Widmo energetyczne cienkiej warstwy BST domieszkowanej 1, 3 i 5% mol MgO.

Wyniki XPS potwierdzają zachowanie założonej stechiometrii warstw BST.

5.4. WYNIKI RENTGENOWSKIEJ ANALIZY STRUKTURALNEJ

Wpływ koncentracji domieszki MgO na strukturę cienkich warstw badano porównując dyfraktogramy rentgenowskie wyżarzonych w jednakowych warunkach ($T=700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$) warstw BST zawierających różną zawartość modyfikatora. Zarejestrowane dyfraktogramy wyhodowanych warstw oraz rezultaty ich analizy przeprowadzonej przy pomocy metody Rietvela przedstawiono na Rys. 66 oraz w tabeli Tab. 4.



Rys. 66. Widmo rentgenowskie cienkiej warstwy BST domieszkowanej MgO w ilości (a) 1%mol., (b) 3%mol., (c) 5%mol. wyżarzanej w temperaturze $T=700^{\circ}\text{C}$.

Tab. 4 Parametry analizy dyfraktogramów rentgenowskich cienkich warstw Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-MgO

| Parametr | | 1%mol. MgO | 3%mol. MgO | 5%mol. MgO |
|--|--|------------------|------------------|------------------|
| Gęstość obliczeniowa ; g/cm ³ | | 5,64 | 5,65 | 5,75 |
| Grupa przestrzenna | | <i>P4mm</i> (99) | <i>P4mm</i> (99) | <i>P4mm</i> (99) |
| Parametry komórki elementarnej | <i>a</i> ₀ ; Å | 3,9817 | 3,9795 | 3,9778 |
| | <i>c</i> ₀ ; Å | 3,9579 | 3,9611 | 3,9550 |
| | <i>V</i> ×10 ⁻⁶ ; pm ³ | 62,749 | 62,730 | 62,581 |
| Uprzywilejowana orientacja | | 011 | 110 | 011 |
| Parametry analizy Rietvelda | <i>R</i> _{exp} ; [%] | 6,997 | 7,037 | 7,222 |
| | <i>R</i> _p ; [%] | 15,615 | 9,196 | 14,536 |
| | <i>R</i> _{wp} [%] | 20,44 | 14,427 | 18,879 |

Sadząc po widmach rentgenowskich przedstawionych, na Rys. 66 warstwy z różną zawartością domieszki Mg są prawie identyczne, odznaczają się tą samą tetragonalną strukturą krystalograficzną opisywaną grupą przestrzenną *P4mm* i uprzywilejowaną orientacją. Jednakże można zauważyć, że ze wzrostem zawartości domieszki objętość komórki elementarnej zmniejsza się (tabela Tab. 4).

Należy zauważyć, że defekty takie jak wakansy tlenowe zmniejszając siły przyciągania kulombowskiego pomiędzy kationami i anionami znajdującymi się w ich najbliższym sąsiedztwie powodują zwiększenie odległości międzyatomowych i zwiększenie objętości komórki elementarnej. Dlatego też zaobserwowany skurcz komórki elementarnej może sugerować zmniejszanie się koncentracji wakansów tlenowych ze wzrostem koncentracji domieszki.

Wpływ zawartości domieszki MgO na wielkość krystalitów oceniono na podstawie poszerzenia linii dyfrakcyjnych z zastosowaniem równania Scherrera [106]:

$$d = \frac{S\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (43)$$

gdzie:

d - średni rozmiar krystalitów,

S - stała Scherrer'a (0,87-1),

λ - długość fali wykorzystanego promieniowania rentgenowskiego,

β - szerokość połówkowa linii dyfrakcyjnej zarejestrowanej dla kąta odbłyску *Θ*.

Należy zauważyć, że wstawienie do wzoru Scherrera (43) za szerokość połówkową

zaobserwowanej szerokości linii dyfrakcyjnej (β_{obs}) może dawać błędny wynik, ponieważ na szerokość linii dyfrakcyjnej ma wpływ poszerzenie związane z wymiarami krystalitów (β_{size}), działającymi naprężeniami (β_{strain}), oraz czynnikiem aparaturowy (β_{instr}) [84].

W celu wydzielenia wpływu składowej poszerzenia linii dyfrakcyjnych spowodowanego rozmiarami krystalitów (β_{size}) przeprowadzono dopasowanie profilu linii przy pomocy funkcji Gaussa, określono szerokość linii na połowie jej wysokości (β) oraz położenie linii (Θ). Korzystając z równania (44) opisującego związek składowych poszerzenia linii dyfrakcyjnej [84]:

$$\beta^2 = \beta_{size}^2 + \beta_{strain}^2 + \beta_{instr}^2 \quad (44)$$

gdzie:

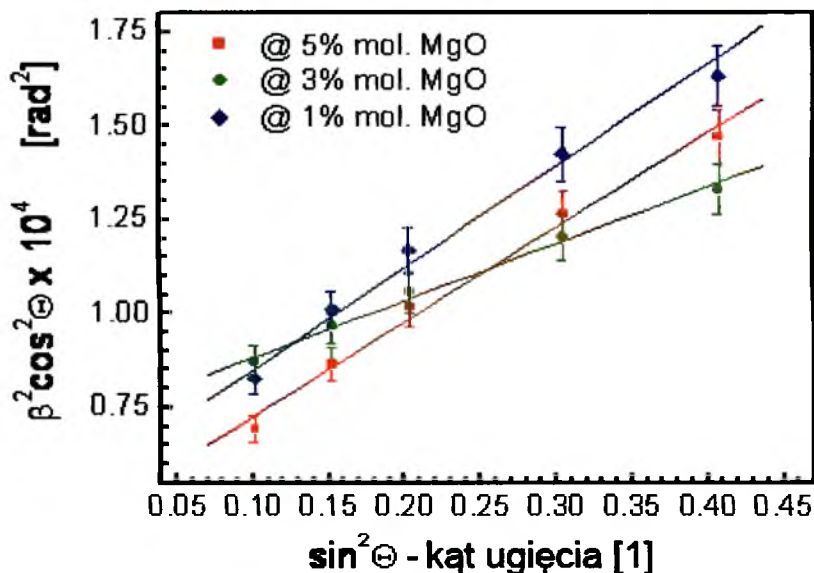
$$\beta_{size} = A/\cos \Theta,$$

$$\beta_{strain} = B \tan \Theta,$$

$$\beta_{instr} = C, \text{ po przekształceniach matematycznych otrzymujemy równanie (45):}$$

$$\beta^2 \cos^2 \Theta = A^2 + C^2 + \sin^2 \Theta (B^2 - C^2) \quad (45)$$

Wykres danych eksperymentalnych we współrzędnych opisywanych równaniem (45) przedstawiono na Rys. 67.



Rys. 67. Zależność szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnej od kąta ugięcia dla cienkiej warstwy BST domieszkowanej MgO.

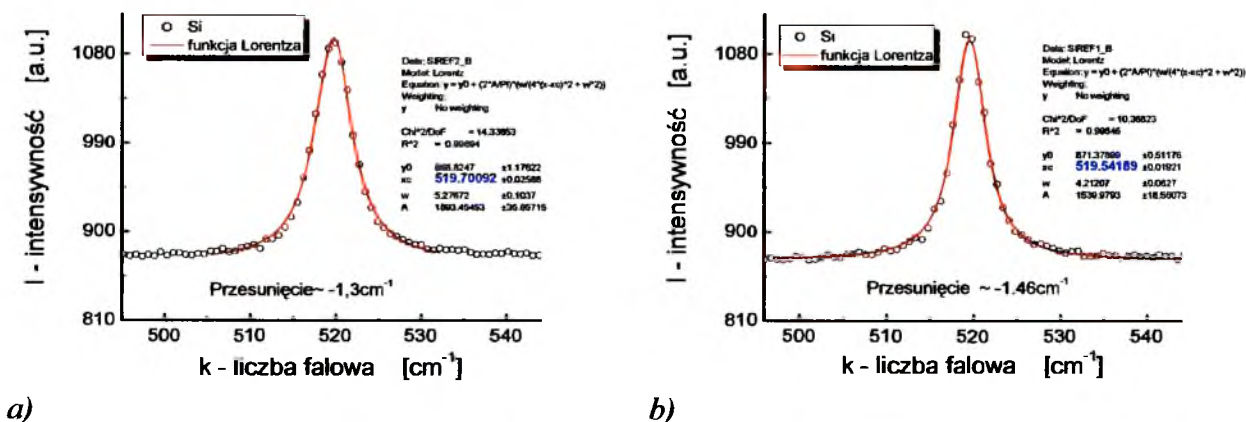
Z liniowego przybliżenia wykresu równania (45) sporządzonego dla 5 linii dyfrakcyjnych warstw BST o różnej zawartości domieszki Mg otrzymujemy współczynniki A charakteryzujące średnie rozmiary krystalitów. W wyniku przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że

zwiększenie zawartości domieszki MgO w ilości 1%, 3% i 5% mol powoduje zmniejszenie średniej wielkości kryształitów. Odpowiednie wielkości wynoszą: $d_1=23\text{nm}$, $d_3=18\text{nm}$, $d_5=21\text{nm}$.

5.5. WYNIKI BADAŃ SPEKTROSKOPII RAMANA WARSTW BST

Badania cienkich warstw BST60/40 domieszkowanych MgO w ilości 1, 3 i 5% molowych i wyhodowanych na podłożach ze stali nierdzewnej przeprowadzono w temperaturze pokojowej przy długości fali wzbudzającego promieniowania laserowego $\lambda=488\text{nm}$. Ogólną charakterystykę metody badawczej przedstawiono w rozdziale 4.6 niniejszej pracy doktorskiej, natomiast szczegółowe warunki przeprowadzenia pomiarów umieszczono w tabeli Tab. 5.

W celu kalibracji urządzenia przeprowadzono pomiar rozpraszania ramanowskiego dla wzorcowej próbki Si, odznaczającej się maksimum przy $k=520\text{ cm}^{-1}$. Pomiar przeprowadzono w dwóch oknach pomiarowych, a mianowicie dla promieniowania w zakresie liczb falowych $k=42,5 - 709,2\text{ cm}^{-1}$ oraz $k=434,5 - 1071,7\text{ cm}^{-1}$. Wyniki pomiarów przedstawiono na Rys. 68.



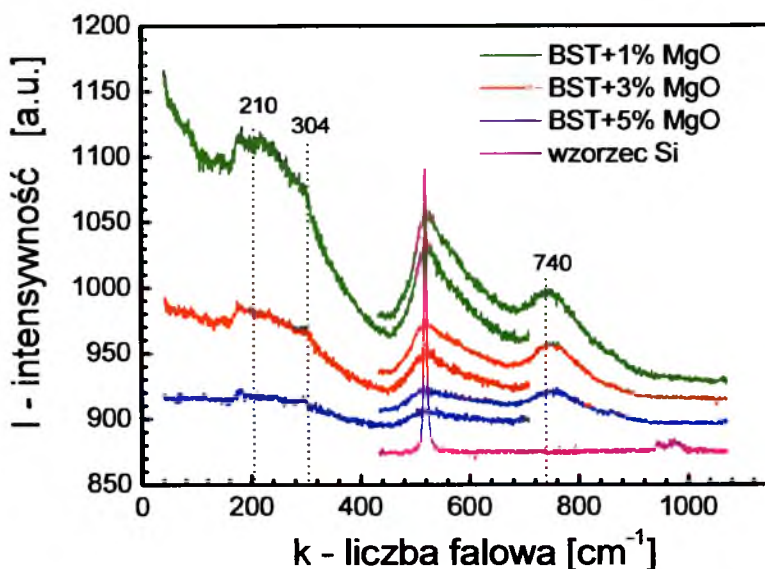
Rys. 68. Widmo rozpraszania Ramana dla wzorca Si w oknie pomiarowym $k=42,5-709,2\text{ cm}^{-1}$ (a) oraz $k=434,5 - 1071,7\text{ cm}^{-1}$ (b)

Po dopasowaniu funkcją Lorentza maksimum na widmie oscylacyjnym wzorca Si określono przesunięcie położenia maksimum względem danych tablicowych. Stwierdzono przesunięcie pomiaru w kierunku mniejszych liczb falowych (niższych częstotliwości). Dla zakresu pomiarowego $k=42,5-709,2\text{ cm}^{-1}$ przesunięcie wynosiło $\Delta k=-1,3\text{ cm}^{-1}$, natomiast dla zakresu pomiarowego $k=434,5-1071,7\text{ cm}^{-1}$ przesunięcie wynosiło $\Delta k=-1,46\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 68).

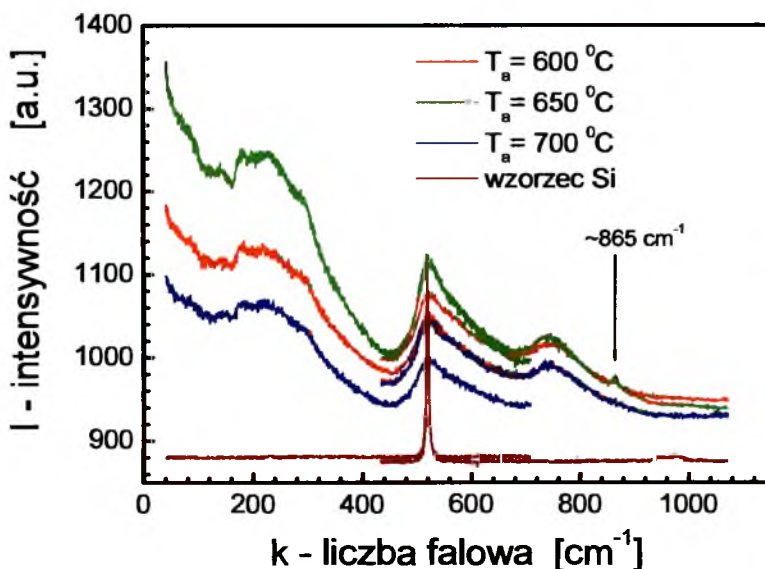
Tab. 5. Warunki pomiaru warstw BST60/40 - MgO metodą spektroskopii Ramana

| Próbka | Pomiar | Zakres [cm ⁻¹] | Powiększenie | Czas pomiaru [s] | Liczba skanów | Położenie maksimum wzorca Si [cm ⁻¹] | Uwagi |
|--------|----------|-------------------------------|--------------|------------------------|--------------------|---|---|
| Si_REF | Si_REF_1 | 42,5 – 709,2 | 100× | | 10 | 519.54 | Przesunięcie ~ (-1.46 cm ⁻¹) 1%MgO; 15w; 700 °C 1%MgO; 10w; 650 °C 1%MgO; 15w; 650 °C 1%MgO; 10w; 600 °C 5%MgO; 15w; 700 °C |
| BST1 | BST1_1 | | | 3 | 20 | | |
| BST2 | BST2_1 | | | | | | |
| BST3 | BST3_1 | | | | | | |
| BST4 | BST4_1 | | | 30 | 50 | | |
| | BST5_1 | | | | | | |
| | BST5_2 | | | | | | |
| BST5 | BST5_3 | | | | | | |
| | BST5_4a | | | | | | |
| | BST5_4b | | | | | | |
| BST6 | BST6_1 | | | 3 | 20 | | 5%MgO; 15w; 650 °C |
| | BST6_2 | | | | | | |
| BST7 | BST7_1 | | | 30 | 13 | | 5%MgO; 10w; 650 °C |
| BST8 | BST8_1 | | | | | | 5%MgO; 10w; 600 °C |
| BST9 | BST9_1 | 3%MgO; 15w; 650 °C | | | | | |
| BST10 | BST10_1 | 3%MgO; 10w; 600 °C | | | | | |
| | BST10_2 | | | | | | |
| Si_REF | Si_REF_2 | 434,5 – 1071,7 | 100× | | 10 | 519.70 | Przesunięcie ~ (-1.3 cm ⁻¹) 1%MgO; 15w; 700 °C 1%MgO; 10w; 650 °C 1%MgO; 15w; 650 °C 1%MgO; 10w; 600 °C 5%MgO; 15w; 700 °C |
| BST1 | BST1_2 | | | 3 | 30 | | |
| BST2 | BST2_2 | | | | 40 | | |
| BST3 | BST3_2 | | | | 40 | | |
| BST4 | BST4_2 | | | | 25 | | |
| | BST5_5 | | | | 20 | | |
| | BST5_6 | | 20 | | | | |
| BST5 | BST5_7 | | 10 | 270 | | | |
| | BST5_8 | | 10× | 60 | 35 | | |
| | BST5_9 | | 10× | 60 | 35 | | |
| | BST6_3 | | 3 | 20 | 5%MgO; 15w; 650 °C | | |
| BST6 | BST6_4 | | 3 | 20 | | | |
| | BST6_5 | | 3 | 20 | | | |
| | BST6_6 | | 3 | 20 | | | |
| BST7 | BST7_2 | | 100× | 3 | 20 | | 5%MgO; 10w; 650 °C |
| | BST7_3 | | 60 | 17 | | | |
| BST8 | BST8_2 | | 3 | 20 | 5%MgO; 10w; 600 °C | | |
| BST9 | BST9_2 | | 3 | 37 | 3%MgO; 15w; 650 °C | | |
| BST10 | BST10_3 | | 3 | 50 | 3%MgO; 10w; 600 °C | | |

Widma spektroskopii Ramana warstw BST60/40 o różnej zawartości domieszki osadzonych na podłożu ze stali nierdzewnej i wyżarzanych w $T=600^{\circ}\text{C}$ przedstawiono na Rys. 69. Natomiast porównanie widm oscylacyjnych dla warstw BST60/40 zawierających tę samą ilość domieszki – 1% molowy MgO lecz poddanych obróbce termicznej w temperaturze $T=600 - 700^{\circ}\text{C}$ przedstawiono na Rys. 70.



Rys. 69. Widma spektroskopii Ramana warstw BST60/40 osadzonych na podłożach ze stali nierdzewnej i wyżarzanych w $T=600^{\circ}\text{C}$.



Rys. 70. Widma spektroskopii Ramana warstw BST60/40 domieszkowanych 1% molowym MgO osadzonych na podłożach ze stali nierdzewnej.

Można zauważyć na Rys. 69 i Rys. 70, że dominującą cechą na widmach oscylacyjnych warstw BST60/40-MgO jest szerokie maksimum przy $k \approx 210 \text{ cm}^{-1}$ [$A_1(\text{TO})$], asymetryczne szerokie maksimum przy $k \approx 520 \text{ cm}^{-1}$ [A_1 , $E(\text{TO})$] oraz szerokie maksimum przy $k \approx 750 \text{ cm}^{-1}$

$[A_1, E(LO)]$. Maksimom tym przypisano odpowiadające im mody drgań sieci krystalicznej (umieszczone w nawiasach kwadratowych) na podstawie danych literaturowych [88, 107, 108]. Obserwowanym na widmach ramanowskich maksimom (Rys. 69 i Rys. 70) przypisano więcej niż jeden optyczny mod fononowy, ponieważ częstotliwości drgań kilku modów A_1 i E znajdują się bardzo blisko siebie (tablica Tab. 6) oraz różna orientacja krystalitów w polikrystalicznych warstwach BST60/40 nie pozwala na rozróżnienie polaryzacji pomiędzy modami A_1 i E [88].

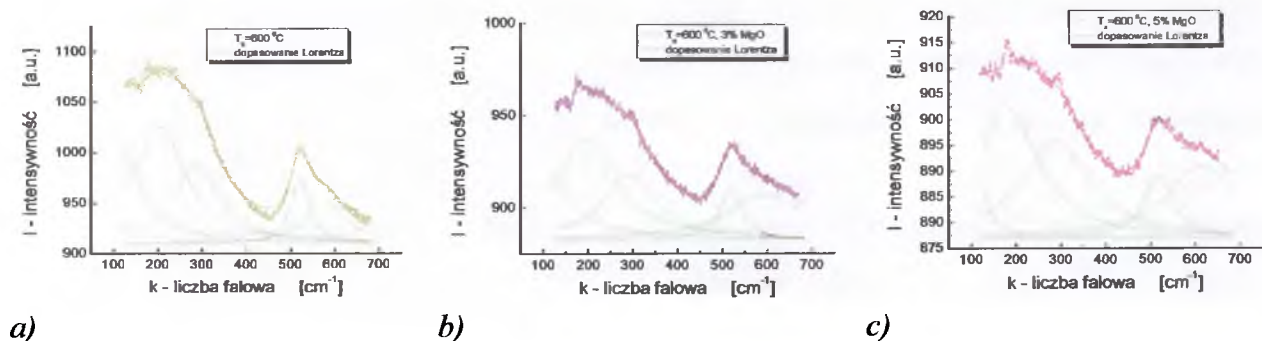
Tab. 6. Częstotliwości fononów optycznych (ω) tetragonalnego $BaTiO_3$ oraz odpowiadające im mody drgań [88]

| ω [cm ⁻¹] | Mod drgań | ω [cm ⁻¹] | Mod drgań |
|---------------------------------|------------|---------------------------------|-----------|
| 170 | $A_1(TO)$ | 475 | $A_1(LO)$ |
| 185 | $E(TO+LO)$ | 486 | $E(TO)$ |
| 270 | $A_1(LO)$ | 518 | $E(TO)$ |
| 305 | $A_1(TO)$ | 520 | $A_1(TO)$ |
| 305 | $E(TO+LO)$ | 715 | $E(TO)$ |
| 463 | B_1 | 720 | $A_1(LO)$ |

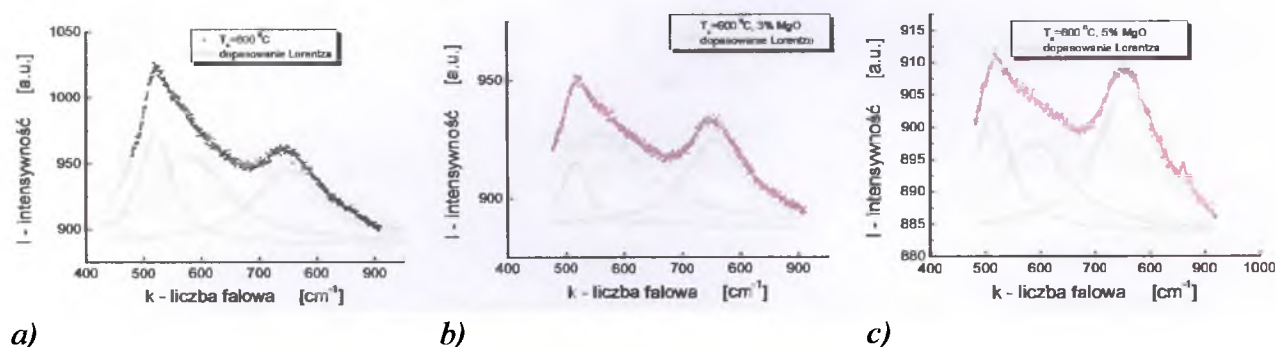
Jak wiadomo z danych literaturowych [np. 88] maksima pojawiające się przy $k \approx 300 \text{ cm}^{-1}$ oraz $k \approx 730 \text{ cm}^{-1}$ są typowe dla fazy tetragonalnej BST. W przypadku badanych warstw BST60/40 szerokie maksimum przy $k \approx 210 \text{ cm}^{-1}$ charakteryzuje się widocznym ramieniem przy $k \approx 300 \text{ cm}^{-1}$ (Rys. 69), natomiast maksimum $k \approx 730 \text{ cm}^{-1}$ przesunięte jest w stronę wyższych wartości liczby falowej – $k \approx 750 \text{ cm}^{-1}$. Obecność wspomnianych maksimów potwierdza określoną przy pomocy metody dyfrakcji rentgenowskiej, tetragonalność struktury krystalicznej wyhodowanych metodą zol-żel warstw BST60/40.

Aby określić położenia maksimów na widmach ramanowskich zastosowano metodę dopasowania wyników pomiarów do funkcji Lorentza. Graficzne wyniki przeprowadzonych obliczeń przedstawiono na Rys. 71 i Rys. 72.

Następnie założono, że określone w taki sposób maksima odpowiadają częstotliwościom fononów optycznych, którym symetrię przypisano w oparciu o dane literaturowe [88, 107, 108]. Wyniki obliczeń przedstawiono w tablicy Tab. 7. Ponieważ obliczenia przeprowadzono dla pomiarów przeprowadzonych w dwóch, częściowo pokrywających się oknach pomiarowych (patrz Tab. 5) położenia maksimów fononów $A_1(TO4)$ i $A_1(TO5)$ określono jako średnią arytmetyczną dwóch dopasowań.



Rys. 71. Rozkład widma Ramana warstw BST60/40 wyhodowanych na podłożach stalowych, poddanych krystalizacji w $T=600^{\circ}\text{C}$ z zawartością 1% (a), 3% (b) i 5% (c) domieszki MgO na składowe opisywane funkcją Lorentza. Okno pomiarowe: $k=42,5 - 709,2\text{cm}^{-1}$.



Rys. 72. Rozkład widma Ramana warstw BST60/40 wyhodowanych na podłożach stalowych, poddanych krystalizacji w $T=600^{\circ}\text{C}$ z zawartością 1% (a), 3% (b) i 5% (c) domieszki MgO na składowe opisywane funkcją Lorentza. Okno pomiarowe: $k=434,5-1071\text{cm}^{-1}$.

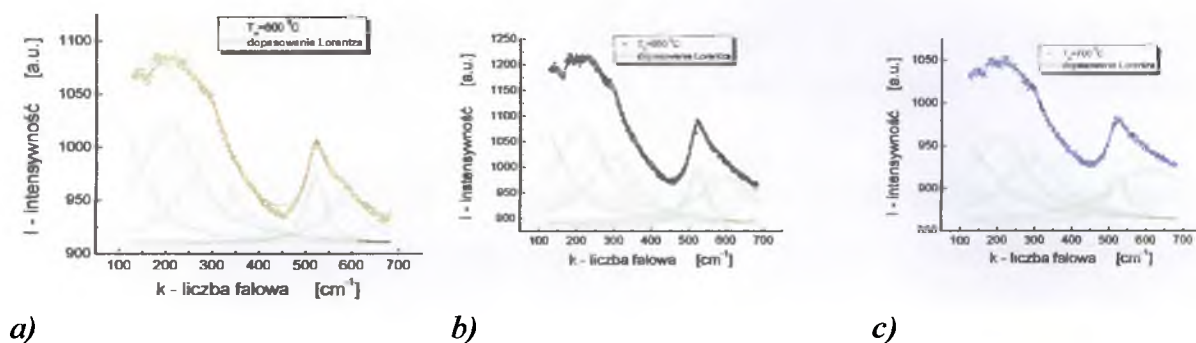
Tab. 7. Wpływ zawartości MgO na częstotliwości fononów optycznych w warstwach BST

| MgO, [% mol] | $A_1(\text{TO1})$ [cm^{-1}] | $A_1(\text{TO2})$ [cm^{-1}] | $A_1(\text{TO3})$ [cm^{-1}] | $A_1(\text{TO4})$ [cm^{-1}] | $A_1(\text{TO5})$ [cm^{-1}] | $A_1(\text{LO6})$ [cm^{-1}] |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 115 | 207 | 291 | 522 | 583 | 753 |
| 3 | 95 | 199 | 296 | 519 | 581 | 757 |
| 5 | 118 | 185 | 292 | 517 | 605 | 758 |

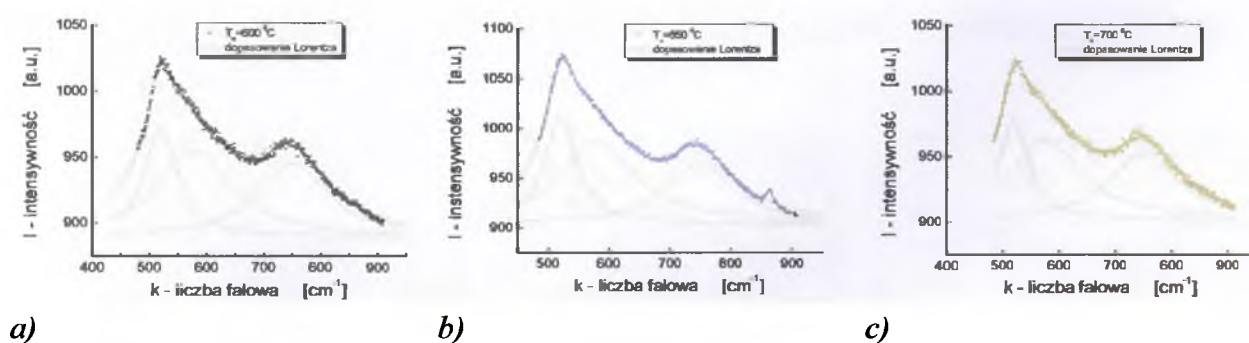
Należy zauważyć (Tab. 7), że ze wzrostem zawartości domieszki MgO w wyhodowanych warstwach BST60/40 położenia maksimów fononów $A_1(\text{TO2})$ i $A_1(\text{TO4})$ przesuwają się w stronę niższych częstotliwości, natomiast położenie maksimum fononu $A_1(\text{LO6})$ przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości. „Tetragonalne” maksimum przypisane fononowi $A_1(\text{TO3})$ przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości przy wzroście zawartości MgO z 1% do 3%, a następnie przy dalszym wzroście zawartości domieszki do 5% - przesuwają się w stronę niższych częstotliwości. Należy zauważyć, że różnica pomiędzy położeniem maksimum $A_1(\text{TO3})$ dla 1% i 5% domieszki MgO jest niewielka i znajduje się w granicach błędów pomiarowych (przesunięcie maksimum widma wzorca $\Delta k \approx 1\text{cm}^{-1}$, Tab. 5).

Miękki mod TO struktury perowskitowej przy $k \approx 115 \text{ cm}^{-1}$ przypisywany oscylacjom oktaedru tlenowego 6O^{2-} względem pozostałych jonów dodatnich (rozdział 4.6 niniejszej pracy doktorskiej) zmiękcza się jeszcze bardziej ze wzrostem domieszki z 1% do 3% a następnie przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości.

Rezultaty graficznego określenia położenia maksimów na widmach Ramana dla warstw BST60/40 – 1% mol MgO wyhodowanych na podłożach stalowych i poddanych krystalizacji w $T=600^\circ\text{C}$ - 700°C przedstawiono na Rys. 73 i Rys. 74.



Rys. 73. Rozkład widma Ramana warstw BST60/40 – 1%mol MgO wyhodowanych na podłożach stalowych, poddanych krystalizacji w $T=600^\circ\text{C}$ (a), $T=650^\circ\text{C}$ (b) $T=700^\circ\text{C}$ (c) na składowe opisywane funkcją Lorentza. Okno pomiarowe: $k=42,5 - 709,2 \text{ cm}^{-1}$.



Rys. 74. Rozkład widma Ramana warstw BST60/40 – 1%mol MgO wyhodowanych na podłożach stalowych, poddanych krystalizacji w $T=600^\circ\text{C}$ (a), $T=650^\circ\text{C}$ (b) $T=700^\circ\text{C}$ (c) na składowe opisywane funkcją Lorentza. Okno pomiarowe: $k=434,5 - 1071 \text{ cm}^{-1}$.

Po zastosowaniu opisaną wyżej procedurę obliczeniową otrzymano położenia maksimów fononów optycznych. Wpływ temperatury wyżarzania na położenie maksimów na widmach ramanowskich warstw BST60/40 domieszkowanych 1% mol MgO (Rys. 70, Rys. 73, Rys. 74) przedstawiono w tabelicy Tab. 8.

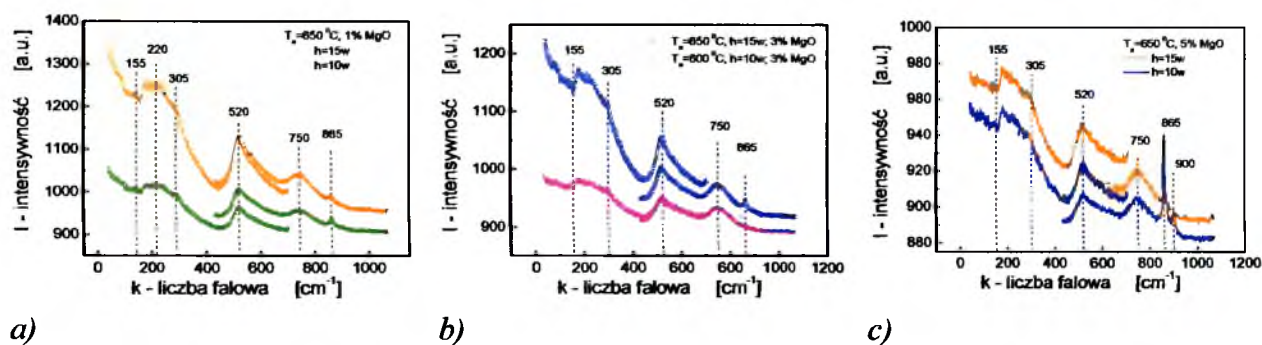
Tab. 8. Wpływ temperatury wyżarzania na częstotliwości fononów optycznych w warstwach BST

| Temp., [°C] | $A_1(\text{TO1})$ [cm ⁻¹] | $A_1(\text{TO2})$ [cm ⁻¹] | $A_1(\text{TO3})$ [cm ⁻¹] | $A_1(\text{TO4})$ [cm ⁻¹] | $A_1(\text{TO5})$ [cm ⁻¹] | $A_1(\text{LO6})$ [cm ⁻¹] |
|----------------|--|--|--|--|--|--|
| 600 | 115 | 207 | 291 | 522 | 583 | 753 |
| 650 | 88 | 211 | 294 | 523 | 588 | 750 |
| 700 | 75 | 208 | 293 | 522 | 596 | 752 |

Można zauważyć (Tab. 8), że w przypadku fononu $A_1(\text{TO5})$ wzrost temperatury wyżarzania warstw sprzyja przesunięciu położenia maksimum w stronę wyższych wartości liczby falowej, natomiast dla fononu $A_1(\text{TO1})$ – w stronę niższych częstotliwości. Maksima $A_1(\text{TO3})$, $A_1(\text{TO4})$ i $A_1(\text{LO6})$ zmieniają swe położenie nieznacznie – w granicach błędu pomiarowego (Tab. 5).

Na uwagę zasługuje fakt pojawienia się na widmie ramanowskim warstwy wyżarzanej w $T=650^\circ\text{C}$ dodatkowego maksimum przy $k=865\text{cm}^{-1}$ (Rys. 70) o niewielkiej intensywności. Autorzy pracy [88] przypisują podobnemu maksimum pochodzenie wywołane naprężeniami pozostałościowymi na granicy warstwa - podłoże.

Wpływ grubości warstw BST60/40 wyhodowanych na podłożach stalowych na widma Ramana przedstawiono na Rys. 75. Poddane badaniom warstwy różniły się ilością nałożeń powłok ($h=10\text{w}$ i $h=15\text{w}$) przygotowanego roztworu BST60/40 – MgO. W wyniku jednego procesu nałożenia, odwirowania i suszenia formowano powłokę o grubości $l=20\text{--}30\text{nm}$, co potwierdzono badaniami mikroskopowymi (5.3).



Rys. 75. Wpływ grubości warstw BST60/40 wyhodowanych na podłożach stalowych i zawierających 1% (a), 3% (b) i 5% (c) domieszki MgO na widma Ramana.

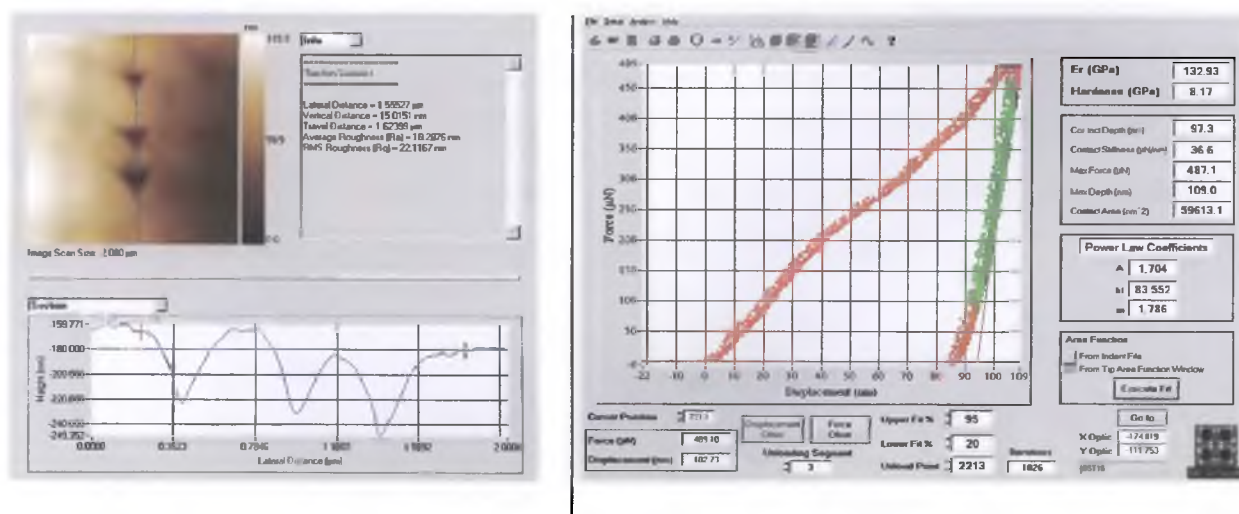
Można zauważyć, że przy zwiększeniu grubości warstwy i zachowaniu identycznych warunków pomiarowych intensywność maksimów na widmie Ramana wzrasta. Fonon $k=865\text{cm}^{-1}$ [$A_1(\text{TO})$] pojawiający się na widmach warstw BST60/40 poddanych procesowi krystalizacji w $T=650^\circ\text{C}$ odznacza się dużą intensywnością (Rys. 75c). Jeśli przyjąć wyjaśnienia zawarte w pracy [88] i założyć, że wartość naprężeń jest proporcjonalna do intensywności drgań

fononu to oznacza, że warstwa BST60/40 zawierająca 5% molowych MgO i krystalizowana w $T=650^{\circ}\text{C}$ odznacza się największymi naprężeniami.

5.6. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH CIENKICH WARSTW

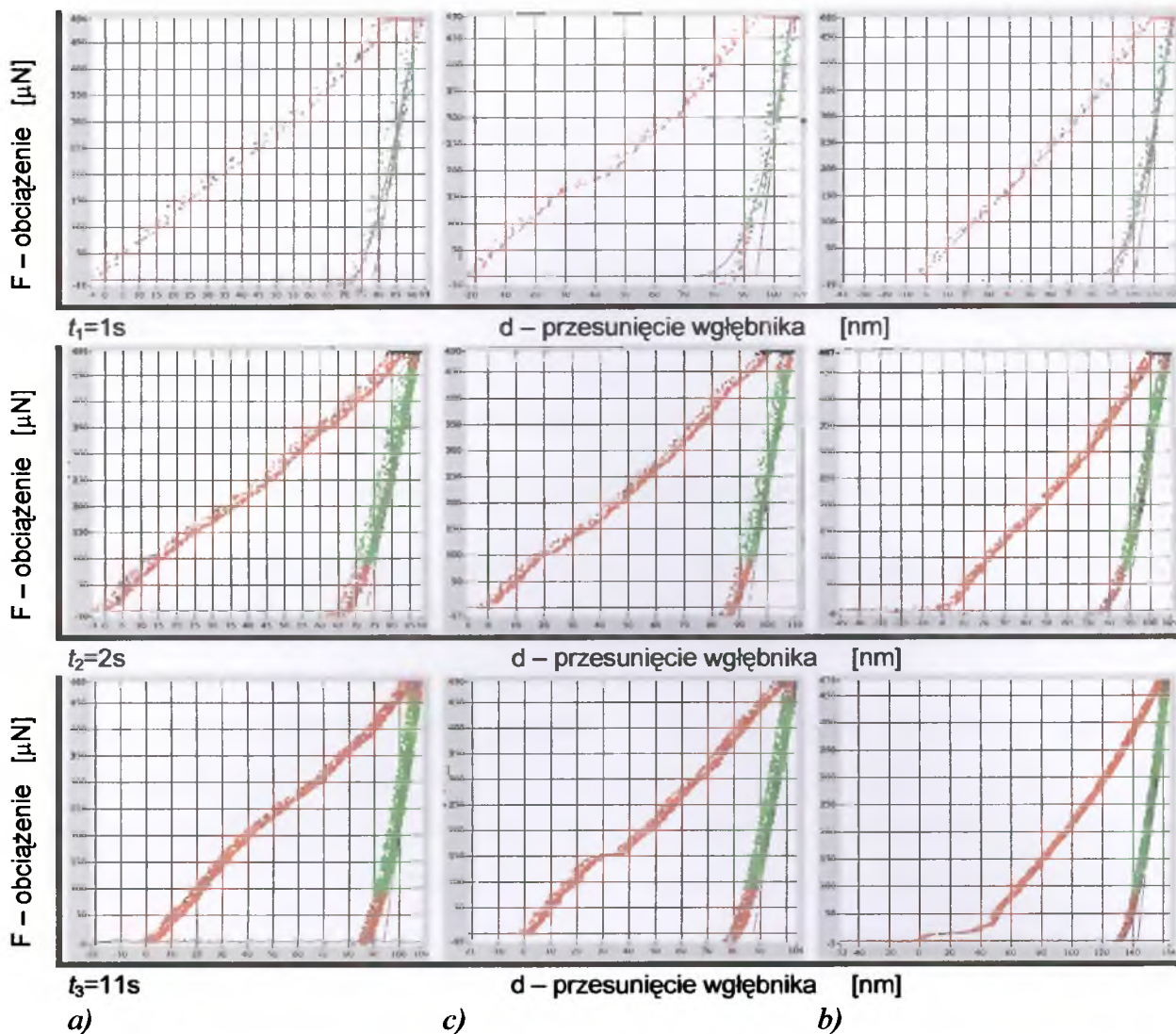
Idea pomiaru metodą nanoindentacji polega na wgniataniu w materiał wglębnika Berkovich'a i jednoczesnej rejestracji przykładanego obciążenia oraz zagłębienia wglębnika (Rys. 76a). Krzywa o mniejszym stopniu nachylenia (krzywa czerwona na Rys. 76b) odpowiada wgniataniu wglębnika w materiał, natomiast krzywa większym kącie nachylenia (krzywa zielona na Rys. 76b) odpowiada zdejmowaniu obciążenia. Podstawy teoretyczne metody analizy danych eksperymentalnych, zaproponowanej przez Olivera i Pharra [91, 92] i zastosowanej w niniejszej pracy doktorskiej, przedstawiono w rozdziale 4.7.

Badania właściwości mechanicznych cienkich warstw BST60/40 zawierających 1%, 3% i 5% molowych domieszki MgO osadzonych na podłożach ze stali nierdzewnej przeprowadzono metodą nanoindentacji z wykorzystaniem aparatury firmy Hysitron Triboscope, USA. Każdą próbkę poddano działaniu maksymalnego obciążenia $F=500\mu\text{N}$ i w ciągu czasu $t_1=1\text{s}$, $t_2=2\text{s}$ i $t_3=11\text{s}$. Twardość (nanotwardość) oraz moduł Younga cienkich warstw BST60/40 określone zostały zgodnie z metodyką Olivera i Pharra przy założeniu wielkości modułu Poissona $\nu=0,3$.



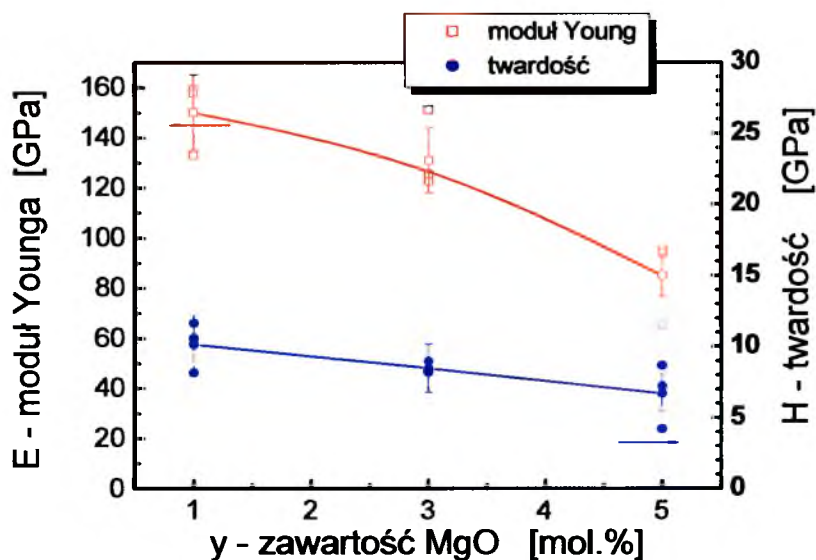
Rys. 76. Idea pomiaru twardości próbek nanoindenterem (a) oraz wyniki pomiarów *in-situ* przeprowadzone na warstwach BST-MgO.

Zależność przyłożonego obciążenia (F) od zagłębienia (przesunięcia) wglębnika (d) dla cienkich warstw BST60/40 domieszkowanych: 1, 3 i 5% MgO pokazano na Rys. 77.



Rys. 77. Zależność obciążenia od przesunięcia wgłębnika dla cienkiej warstwy BST domieszkowanej: a) 1% MgO, b) 3%MgO, c) 5%MgO (kolumny); pomiar dla $t_1=1$, $t_2=2$ i $t_3=11$ sekund (wiersze).

Wyniki obliczeń modułu Younga oraz twardości przedstawiono na Zestawienie podstawowych właściwości mechanicznych zestawiono w tabeli Tab. 9.



Rys. 78. Twardość i moduł Younga cienkich warstw BST60/40 - 1%, 3%, 5%MgO.

Tab. 9. Średnie wartości twardość i moduł Younga cienkich warstw BST60/40

| SKŁAD | TWARDOŚĆ [GPa] | MODUŁ YOUNGA [GPa] |
|-----------|-------------------|-----------------------|
| BST-1%MgO | 10,14 | 150 |
| BST-3%MgO | 8,48 | 131 |
| BST-5%MgO | 6,71 | 85 |

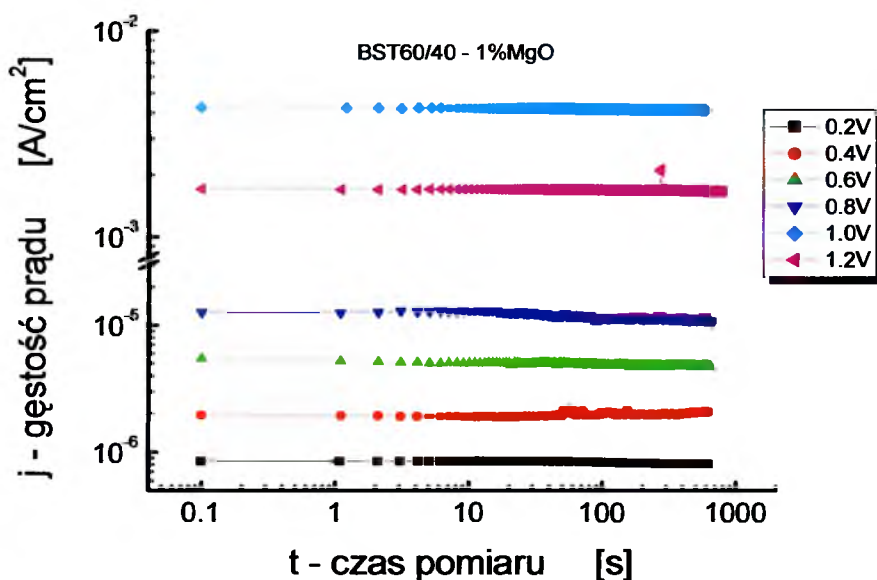
Należy zauważyć, że badania przeprowadzone zostały w warunkach zapewniających jak najmniejszy wpływ stalowego podłoża na rezultaty pomiaru. Głębokość penetracji wglębniaka Berkovich'a ograniczono do 20% grubości warstw.

Z przeprowadzonych badań wynika, iż dla cienkich warstwach BST60/40 domieszkowanych MgO w ilości 1, 3 i 5% molowych wyhodowanych na podłożu ze stali nierdzewnej średnia wartość nanotwardości maleje w miarę wzrostu zawartości domieszki od $H=10,14\text{GPa}$ do $H=6,71\text{GPa}$ natomiast średnia wartość modułu Younga od $E=150\text{GPa}$ do $E=85\text{GPa}$.

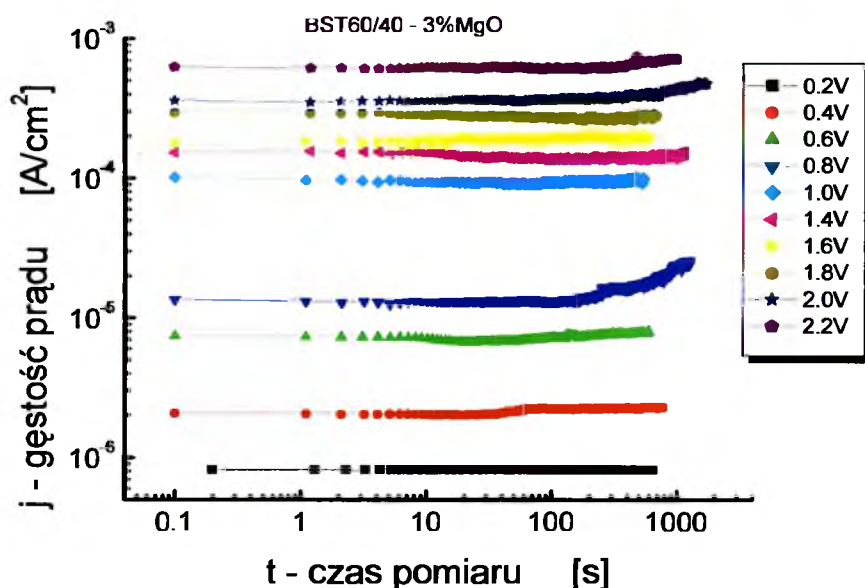
5.7. WYNIKI POMIARU WŁAŚCIWOŚCI DIELEKTRYCZNYCH CIENKICH WARSTW

5.7.1. Właściwości stałoprądowe cienkich warstw BST

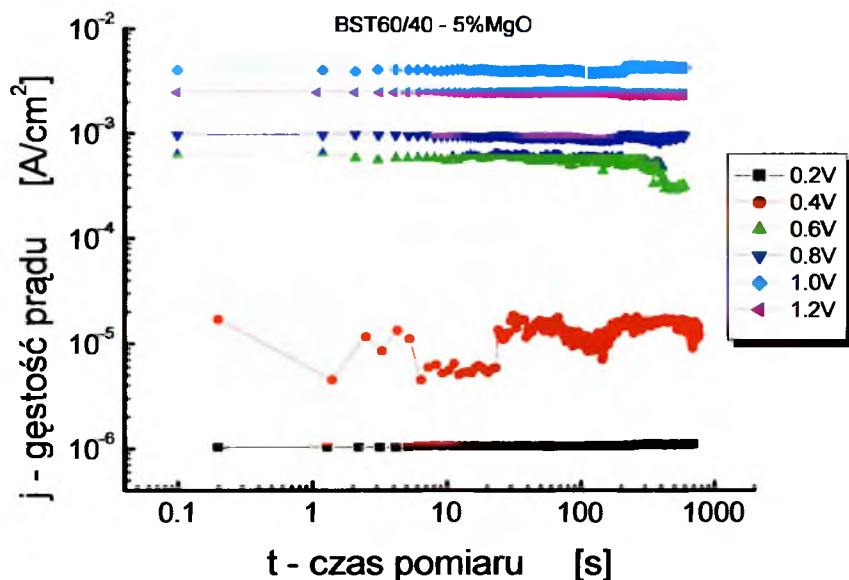
Wyniki pomiaru zależności gęstości prądu upływu od czasu przy różnych wartościach przyłożonego zewnętrznego stałego pola elektrycznego dla cienkich warstw BST bez domieszek oraz domieszkowanych 1, 3 i 5% molowych MgO przedstawiono na Rys. 79 -Rys. 82.



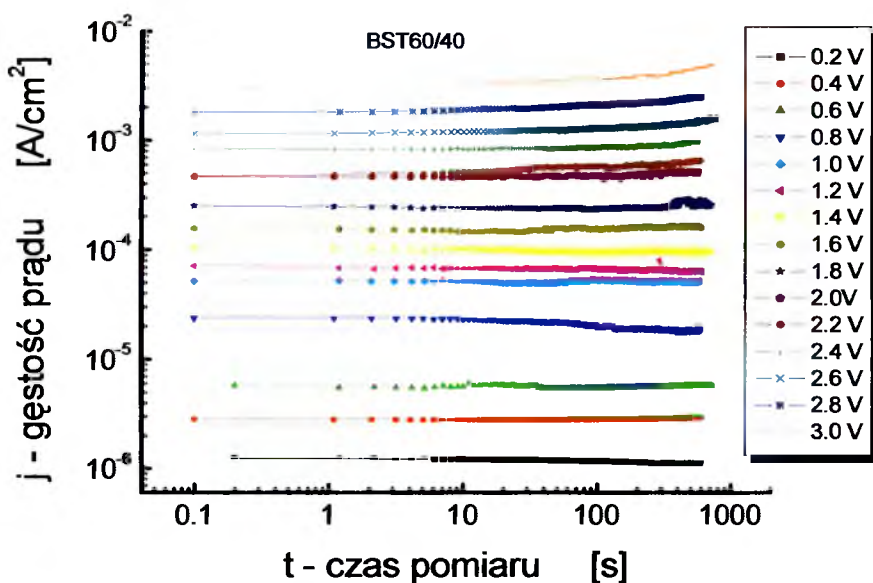
Rys. 79. Zależność gęstości prądu od czasu dla warstwy BST60/40 – 1%mol MgO.



Rys. 80. Zależność gęstości prądu od czasu dla warstwy BST60/40 – 3%mol MgO.

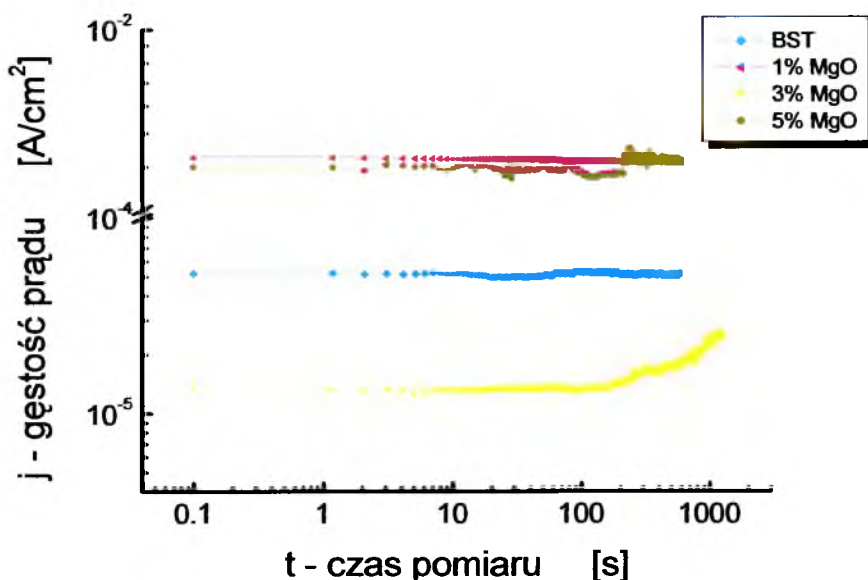


Rys. 81. Zależność gęstości prądu od czasu dla warstwy BST60/40 – 5%mol MgO.

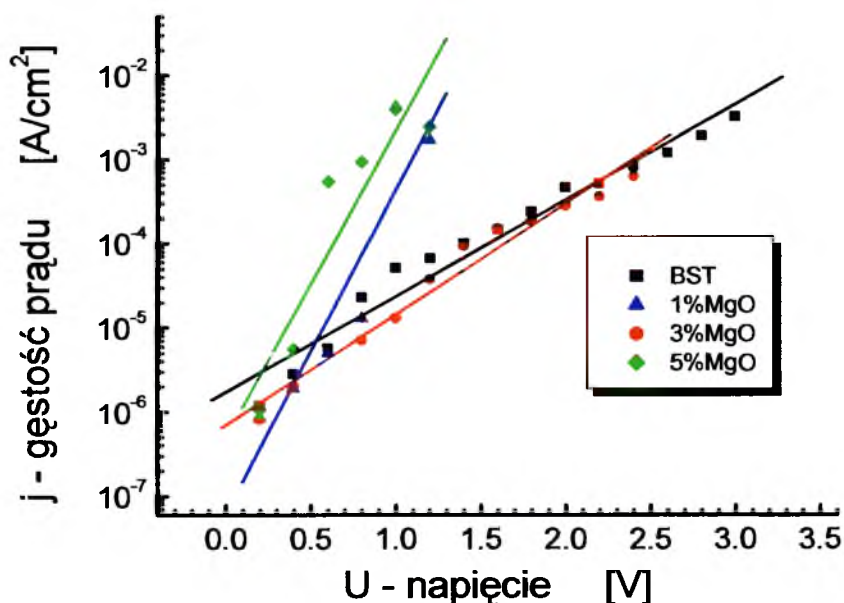


Rys. 82. Zależność gęstości prądu od czasu dla warstwy BST60/40 bez domieszki.

Porównanie zależności gęstości prądu upływu przy przyłożonym zewnętrznym napięciu stałym $U=1V$ przedstawiono na Rys. 83 natomiast porównanie gęstości prądu upływu dla warstw BST60/40 po upływie $t=10s$ przedstawiono na Rys. 84.



Rys. 83. Porównanie gęstości prądu upływu przy przyłożonym zewnętrznym napięciu $U=1V$.

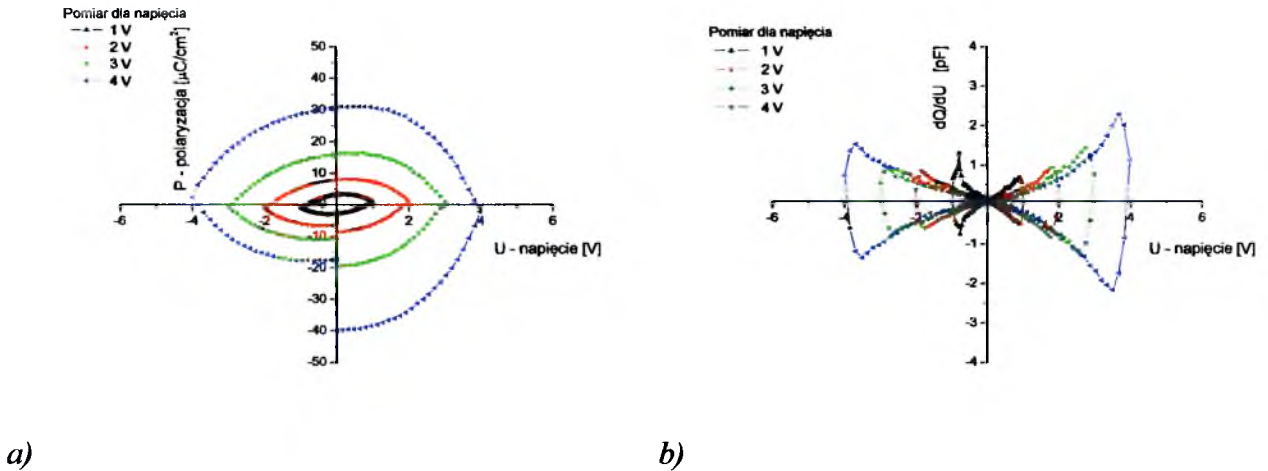


Rys. 84. Porównanie gęstości prądu upływu dla warstw BST60/40 po upływie $t=10s$.

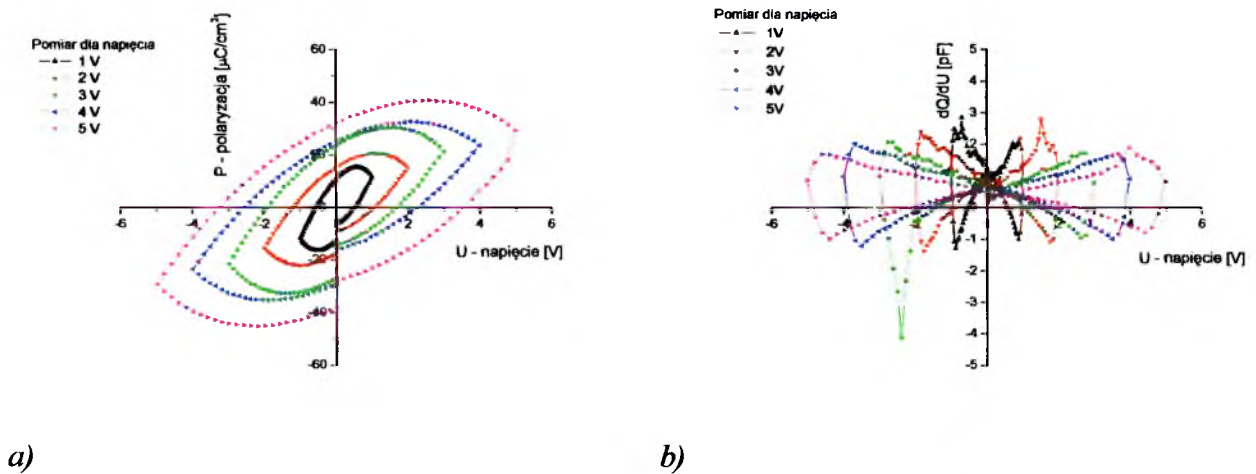
Omawiając wyniki przedstawione na Rys. 79 - Rys. 84 należy zwrócić uwagę na fakt, że pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej oraz, że górna granica mierzonej gęstości prądu na poziomie $j=1 \times 10^{-2} A/cm^2$ spowodowana była wykorzystanym do pomiarów urządzeniem. Można jednak zauważyć, że zastosowanie domieszki MgO w ilości 3% molowych w znaczący sposób poprawia właściwości izolacyjne warstwy BST60/40. Natomiast domieszka w ilości 1% lub 5% molowych powoduje wzrost prądu upływu o 2 rzędy wielkości w porównaniu z warstwą bez domieszki MgO lub domieszkowaną w ilości 3% molowych (Rys. 83). Pozwala to sądzić, że akceptorowy charakter domieszki MgO przejawia się najbardziej dla ilości domieszki 3% molowych.

5.7.2. Pętla histerezy dielektrycznej i zależności pojemnościowo-napięciowe (C-U)

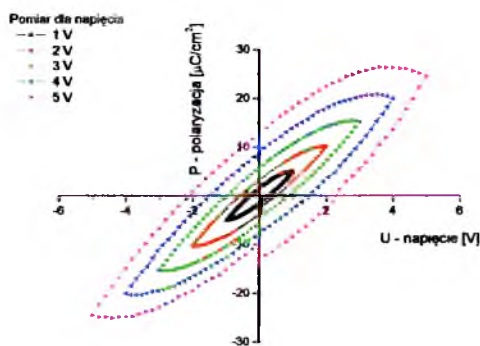
Jak wspomniano w rozdziale 4.8.5, pomiary pętli histerezy dielektrycznej warstw BST60/40 wyhodowanych na podłożu stalowym przeprowadzono z wykorzystaniem testera ferroelektrycznego RT66A. Urządzenie RT66A pozwala jednocześnie na pomiar zależności szybkości zmian ładunku wywołanego przyłożonym napięciem (dQ/dU - pojemności badanej próbki) od przyłożonego napięcia. Wyniki pomiarów przedstawiono na Rys. 85 - Rys. 88.



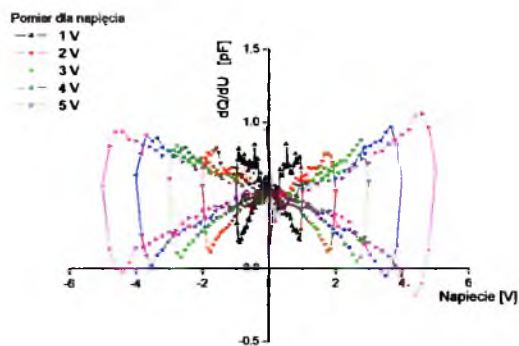
Rys. 85. Pętla histerezy dielektrycznej (a) oraz zależność C - U (b) dla warstwy BST60/40.



Rys. 86. Pętla histerezy dielektrycznej (a) oraz zależność C - U (b) dla warstwy BST60/40 -1% MgO.

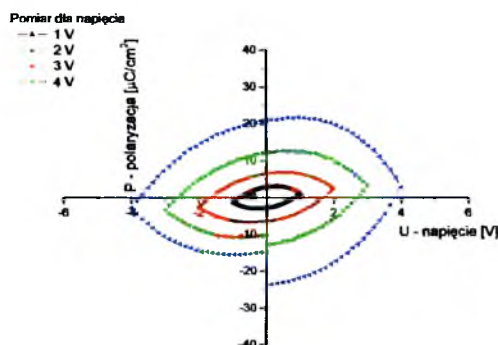


a)

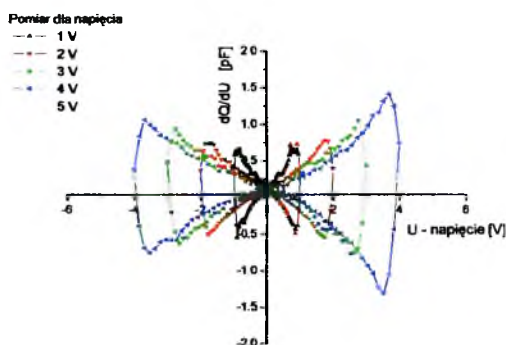


b)

Rys. 87. Pętla histerezy dielektrycznej (a) oraz zależność $C-U$ (b) dla warstwy BST60/40 – 3% MgO.



a)



b)

Rys. 88. Pętla histerezy dielektrycznej (a) oraz zależność $C-U$ (b) dla warstwy BST60/40 – 5% MgO.

Na podstawie przedstawionych wyników pomiarów, przeprowadzonych w temperaturze pokojowej, można stwierdzić, że dodatek domieszki akceptorowej w postaci 1% i 3% MgO wywołał przejawy ferroelektryczności cienkich warstw BST60/40 w postaci pętli histerezy o wydłużonym kształcie (Rys. 86a i Rys. 87a). Taki kształt pętli histerezy dielektrycznej – mimo iż odbiega znacznie od kształtu pętli histerezy dielektrycznej znanych ferroelektryków monokrystalicznych lub ceramicznych – jest typowy dla cienkich warstw osadzanych z wykorzystaniem metody zol-żel [np. 41]. Natomiast czysta (tzn. bez domieszek MgO) warstwa BST60/40 oraz warstwa domieszkowana 5% MgO – sądząc po kształcie pętli histerezy – nie znajdują się w stanie ferroelektrycznym w temperaturze pokojowej. Takiego właśnie rezultatu należałoby oczekiwać, ponieważ zgodnie z danymi literaturowymi [np. 11, 49, 97] temperatura strukturalnej przemiany fazowej ferroelektryk – paraelektryk dla roztworu stałego tytanianu baru strontu o stosunku molowym Ba/Sr = 60/40 wynosi około $T_C = 10^\circ\text{C}$.

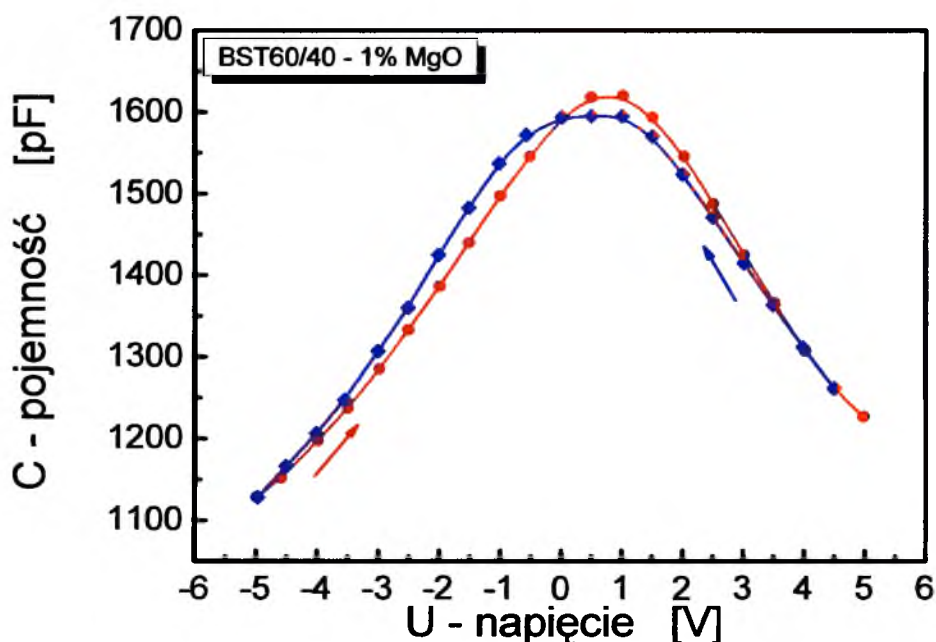
Zależności pojemnościowo-napięciowe warstw BST60/40 przedstawione na

Rys. 85b - Rys. 88b świadczą o możliwości sterowania wartością przenikalności elektrycznej wyhodowanych warstw BST60/40 przy pomocy przykładania zewnętrznego napięcia stałego (przestrzalność). Niesymetryczny względem osi napięcia (osi x na Rys. 85b - Rys. 88b) przebieg krzywych $C-U$ (tzn. przebieg w I i IV ćwiartce układu współrzędnych), który można zaobserwować na Rys. 87b świadczy o dobrej przydatności materiału do budowy przestrajalnych napięciowo urządzeń elektronicznych.

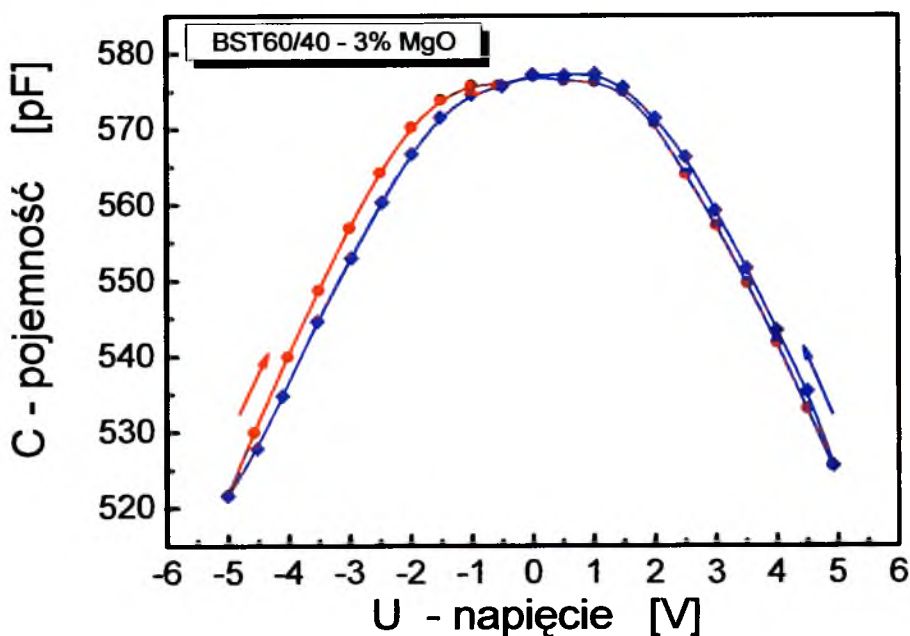
5.7.3. Pomiary przestrajalności napięciowej cienkich warstw BST

Pomiaru zależności pojemności kondensatorów cienkowarstwowych wykonanych na bazie wyhodowanych cienkich warstw BST60/40 domieszkowanych 1, 3 i 5% molowych MgO od przyłożonego napięcia dokonano przy użyciu miernika QuadTech 1920. Pomiary przeprowadzono dla napięcia sinusoidalnego o amplitudzie $U_m=0,2\text{mV}$ i częstotliwości $\nu=100\text{kHz}$. Przykładano napięcie stałe zmieniającego się w zakresie od $U=-5\text{V}$ do $U=5\text{V}$ a następnie w kierunku przeciwnym. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

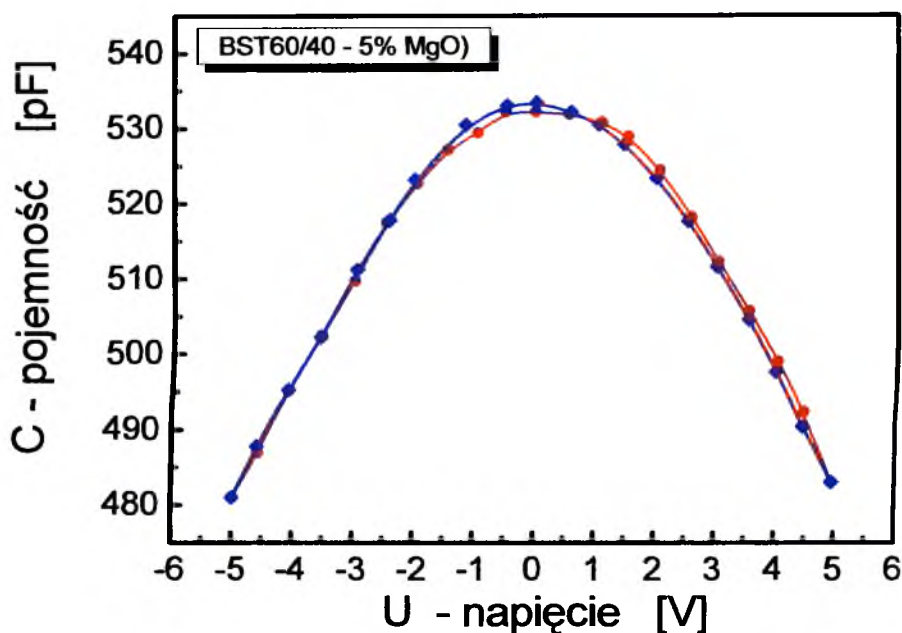
Wyniki pomiaru zależność pojemności C kondensatorów cienkowarstwowych od przyłożonego zewnętrznego napięcia stałego przedstawiono na Rys. 89 (cienka warstwa BST domieszkowana 1% MgO), Rys. 90 (cienka warstwa BST domieszkowana 3% MgO) i Rys. 91 (cienka warstwa BST domieszkowana 5% MgO).



Rys. 89. Zależność pojemności C od przyłożonego napięcia U_{DC} dla cienkiej warstwy BST-1%MgO wyrażanej w temperaturze $T=700^{\circ}\text{C}$.



Rys. 90. Zależność pojemności C od przyłożonego napięcia U_{DC} dla cienkiej warstwy BST-3%MgO wyżarzanej w temperaturze $T=700^{\circ}\text{C}$.



Rys. 91. Zależność pojemności C od przyłożonego napięcia U_{DC} dla cienkiej warstwy BST-5%MgO wyżarzanej w temperaturze $T=700^{\circ}\text{C}$.

Zaobserwowano, że zależność pojemności C od przyłożonego napięcia stałego U była bardziej symetryczna względem $U=0$ V dla cienkich warstw domieszkowanych 3 i 5% molowych MgO niż dla cienkiej warstwy domieszkowanej 1% MgO. Ponadto dla cienkiej warstwy BST domieszkowanej 1% MgO maksymalna wartość pojemności była mniejsza przy zmianie

napięcia stałego od $U=-5V$ do $U=5V$ niż w kierunku przeciwnym. Natomiast zależność pojemności C od przyłożonego napięcia stałego U dla cienkiej warstwy BST domieszkowanej 5%mol MgO wykazała dwa maksima pojemności symetryczne względem $U=0V$.

Rys. 92 obrazuje zależność przestrajalności od przyłożonego pola elektrycznego dla cienkiej warstwy BST domieszkowanej 1, 3 i 5% molowych MgO.

Wartość przestrajalności κ obliczono ze wzoru (46):

$$\kappa = \frac{C_{\max} - C}{C_{\max}} \quad (46)$$

gdzie:

C_{\max} - maksymalna wartość pojemności.

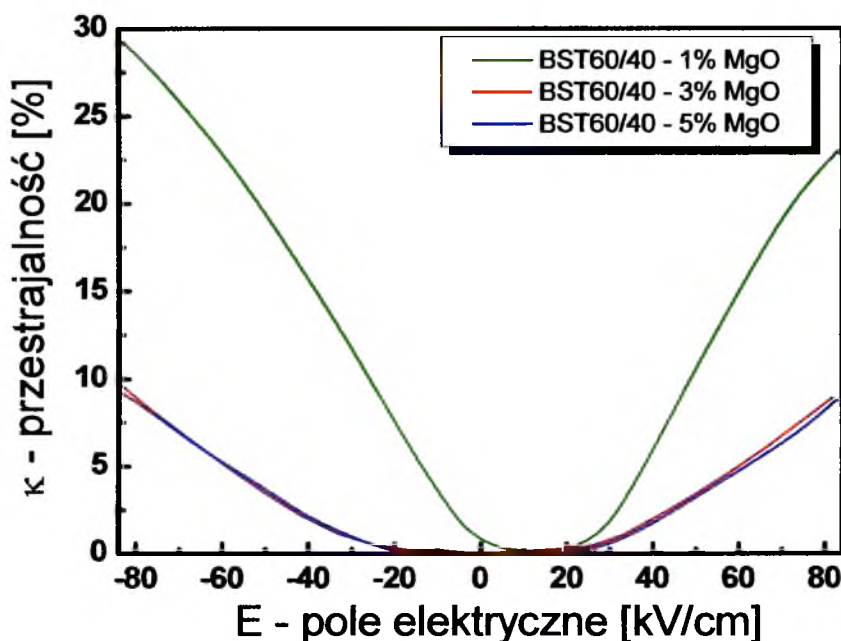
Wartość pola elektrycznego obliczono ze wzoru (47):

$$E = \frac{U}{d} \quad (47)$$

gdzie:

U - napięcie stałe,

d - grubość warstwy BST.



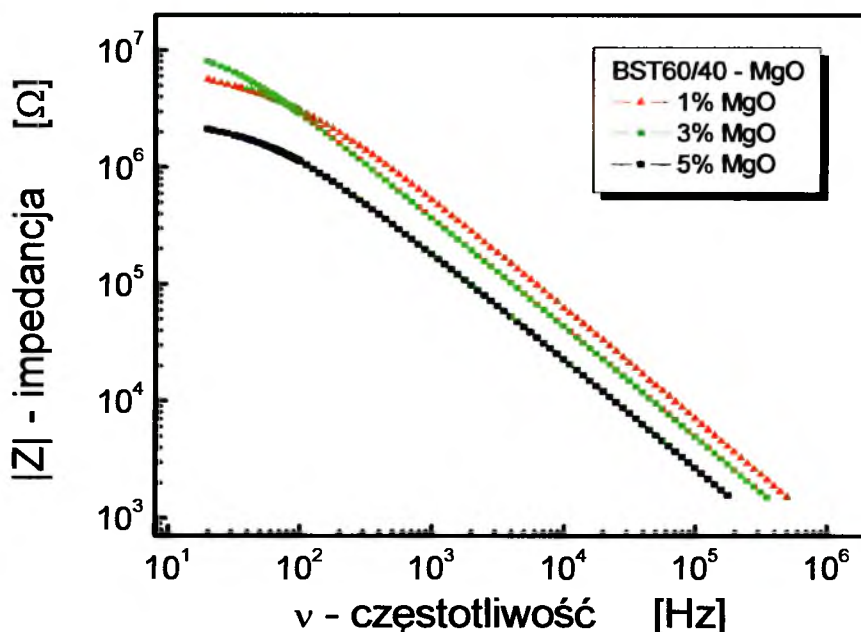
Rys. 92. Zależność przestrajalności od przyłożonego pola elektrycznego dla cienkich warstw BST – 1, 3 i 5% MgO.

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem koncentracji domieszki MgO w cienkiej warstwie BST malała wartość przestrajalności. Dla pomiarów wykonanych przy przyłożonym polu $E=100$ kV/cm wyniosła: $\kappa=30\%$ dla warstwy BST domieszkowanej 1% MgO, $\kappa=10\%$ dla cienkiej warstwy BST domieszkowanej 3% MgO oraz $\kappa=9\%$ dla cienkiej warstwy BST domieszkowanej 5%mol MgO .

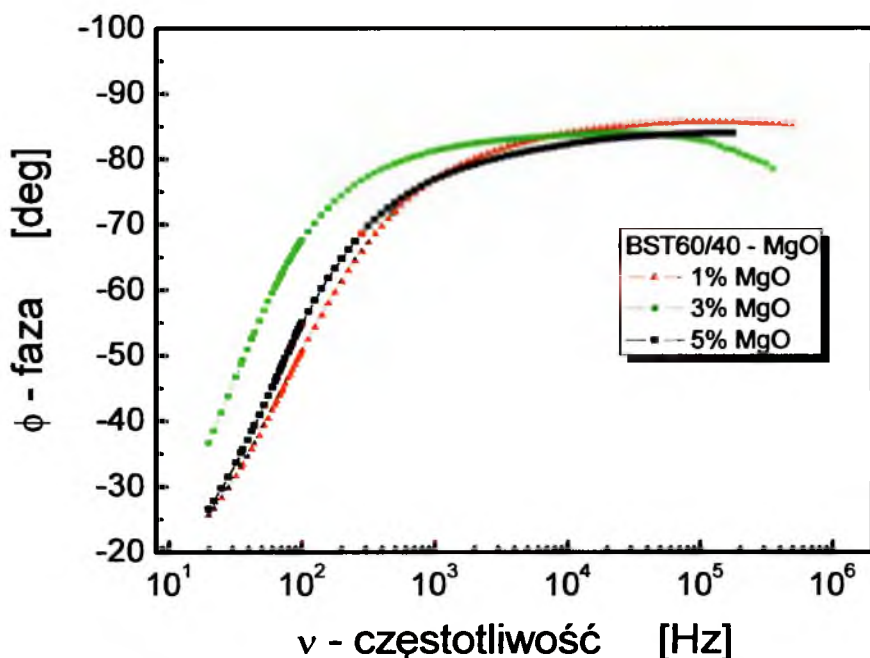
5.7.4. Spektroskopia impedancyjna

Wyniki badań spektroskopii impedancyjnej (IS) w postaci wykresów Bode'go przedstawione zostały odpowiednio na Rys. 93 i Rys. 94. Możemy zauważyć, że ze wzrostem zawartości domieszki MgO przy częstotliwościach pola pomiarowego $\nu > 100$ Hz wzrasta impedancja warstw. W początkowym zakresie częstotliwości, tzn dla $\nu < 100$ Hz najwyższą impedancją odznacza się warstwa o zawartości 3%MgO, co zgadza się z wynikami pomiaru prądu upływu, przedstawionymi na Rys. 83 i Rys. 84.

Ponadto można zauważyć (Rys. 93), że warstwy BST odznaczają się wyraźną niskoczęstotliwościową ($\nu < 100$ Hz) dyspersją impedancji - co jest zjawiskiem typowym dla materiałów ferroelektrycznych. Powyżej częstotliwości $\nu \approx 100$ -200 Hz szybkość zmiany modułu impedancji maleje.



Rys. 93. Wykres zależności modułu impedancji od częstotliwości.



Rys. 94. Wykres zależności przesunięcia fazowego impedancji warstw BST60/40 od częstotliwości.

Dane dotyczące przesunięcia fazowego (ϕ) pomiędzy częścią rzeczywistą (Z') i urojoną impedancji (Z'') świadczą o tym, że ze wzrostem częstotliwości maleją straty dielektryczne w badanym układzie. Najmniejszymi stratami (w zakresie częstotliwości $\nu < 3\text{kHz}$) odznacza się warstwa z zawartością 3%MgO.

Spektroskopia impedancyjna jest niezwykle skutecznym wielozadaniowym narzędziem badawczym pod jednym wszakże warunkiem - zachowania poprawności danych eksperymentalnych. Dlatego też przed przystąpieniem do dokładnej analizy danych eksperymentalnych koniecznym jest upewnienie się o ich spójności i poprawności. W tym celu, w niniejszej pracy doktorskiej, dane uzyskane w wyniku badania IS cienkich warstw BST60/40 poddane zostały analizie zgodności z wykorzystaniem równań Kramersa-Kroniga (K-K) [109]. Równania K-K pozwalają wyznaczyć rzeczywistą składową impedancji (Z') z zależności dyspersyjnej składowej urojonej (Z''):

$$Z'(\omega) = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x Z''(x) - \omega Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (48)$$

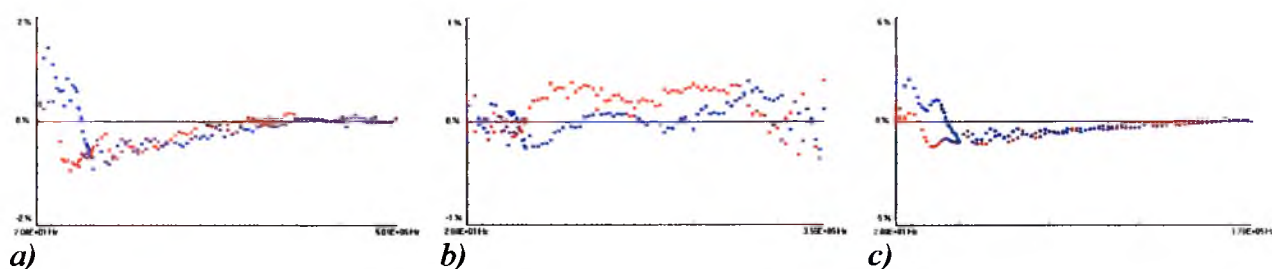
gdzie:

$R_{\infty} = Z'(\infty)$ – rezystancja dla częstotliwości optycznych.

Z drugiej strony, z części rzeczywistej (Z') impedancji można wyznaczyć część urojoną (Z'').

$$Z''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (49)$$

Postępując według metodyki opisanej przez Autorkę niniejszej pracy doktorskiej w artykule [102] przeprowadzono ocenę zgodności otrzymanych danych impedancyjnych dla warstw BST60/40. Widmo residualne (tzw. pozostałość), przedstawiające zależność częstotliwościową względnej różnicy pomiędzy danymi eksperymentalnymi i danymi otrzymanymi w wyniku testu K-K pokazano na Rys. 95. Obliczenia wykonano przy pomocy programu K-K Test V1.01 [109].



Rys. 95. Widmo residualne po przeprowadzeniu testu K-K danych IS warstw BST60/40 domieszkowanych 1%MgO (a); 3%MgO (b) i 5%MgO (c).

Wyniki analizy K-K (Rys. 95) pozwalają stwierdzić, że względna różnica pomiędzy danymi eksperymentalnymi i danymi otrzymanymi w wyniku testu K-K w całym zakresie pomiarowym nie przekracza 2% co świadczy o dobrej spójności danych eksperymentalnych otrzymanych w wyniku spektroskopii impedancyjnej.

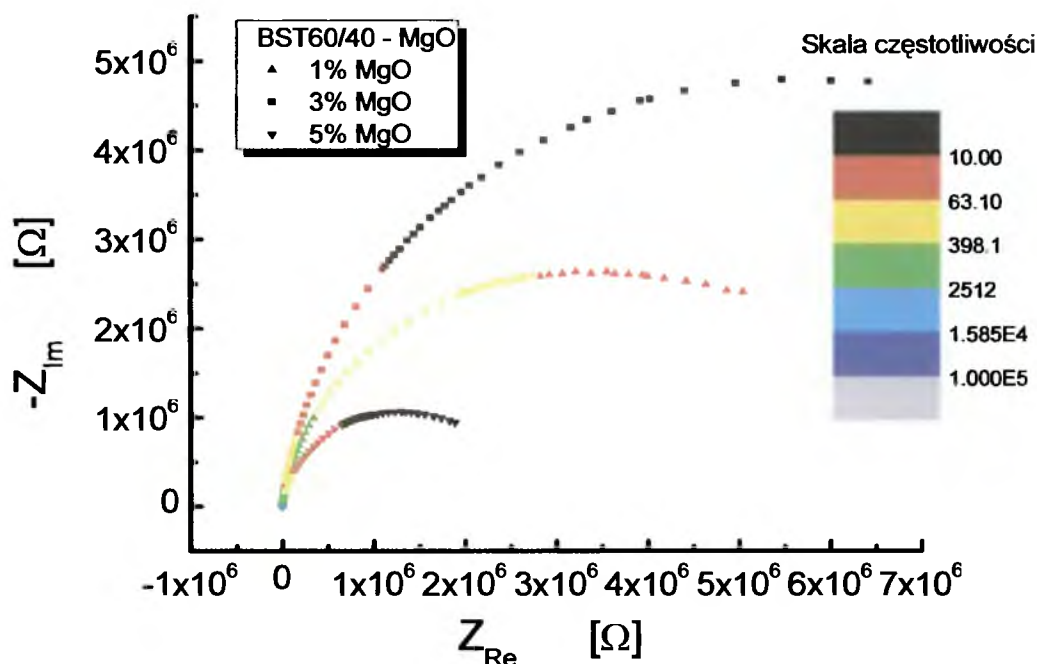
Prezentacja wyników spektroskopii impedancyjnej na płaszczyźnie zespolonej (tzw. wykres Nyquista) pozwala na określenie procesów relaksacyjnych zachodzących w materiale [101]. Przejawiają się one w postaci półokręgów na wykresie zależności części urojonej impedancji (Z'') od składowej rzeczywistej (Z').

W materiale ceramicznym o strukturze typu perowskitu, charakteryzującym się przewodnictwem jonowym lub mieszanym, wkład w wartość impedancji dają zarówno ziarna, granice ziaren jak i obszary przyelektrodowe [110]. Dlatego też można oczekiwać występowania dużej różnicy pomiędzy częstotliwością relaksacji procesów przyelektrodowych (ν_{el}), procesów na granicach ziaren (ν_{gb}) oraz procesów wewnątrz ziaren (ν_B) (50) [111]:

$$\nu_B \gg \nu_{gb} \gg \nu_{el} \quad (50)$$

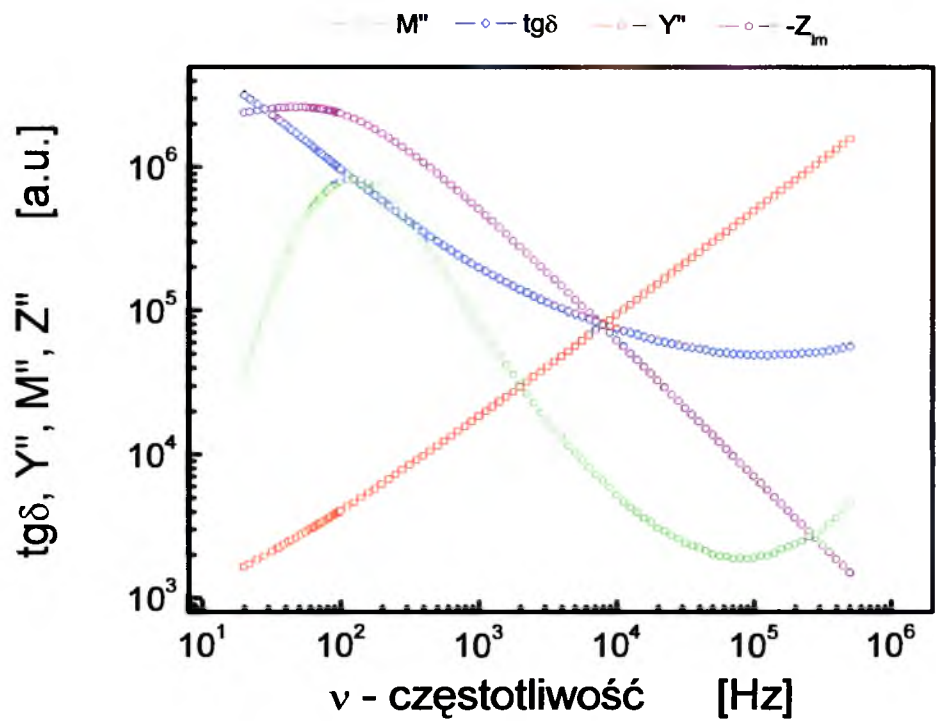
W takim wypadku widma impedancyjne powinny zawierać wyraźnie rozdzielone wkłady poszczególnych komponentów (ziaren, granic ziaren i obszarów międzyfazowych).

Przedstawione na Rys. 96 wykresy Nyquista dla warstw BST60/40 osadzonych na stali nierdzewnej zawierają fragmenty spłaszczonych półokręgów, które świadczą o nakładaniu się procesów relaksacyjnych na siebie, znacznie utrudniając ich identyfikację.

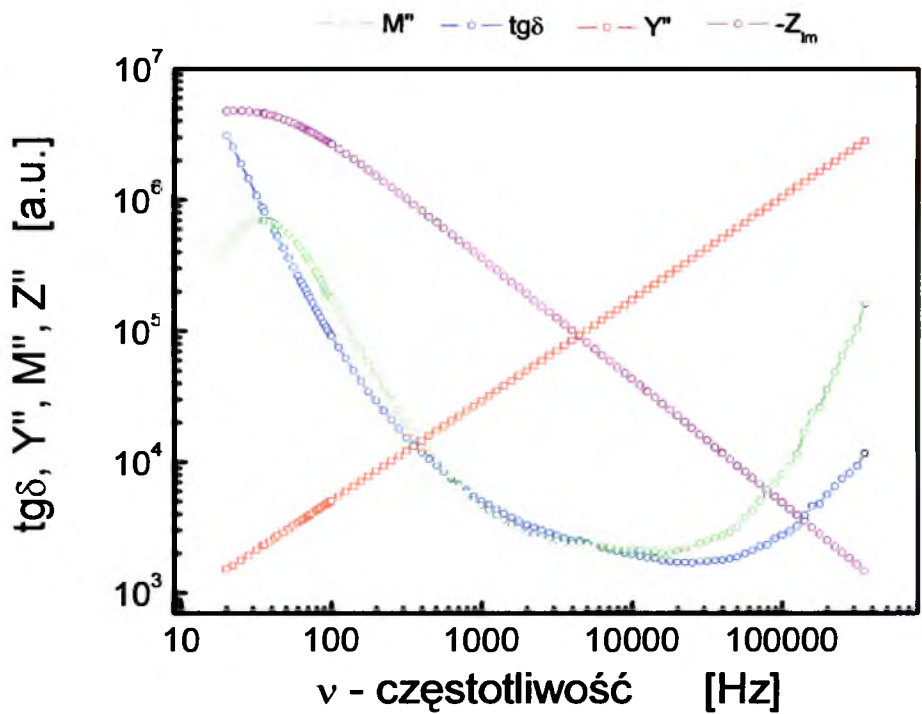


Rys. 96. Ilustracja danych impedancyjnych w płaszczyźnie zespolonej.

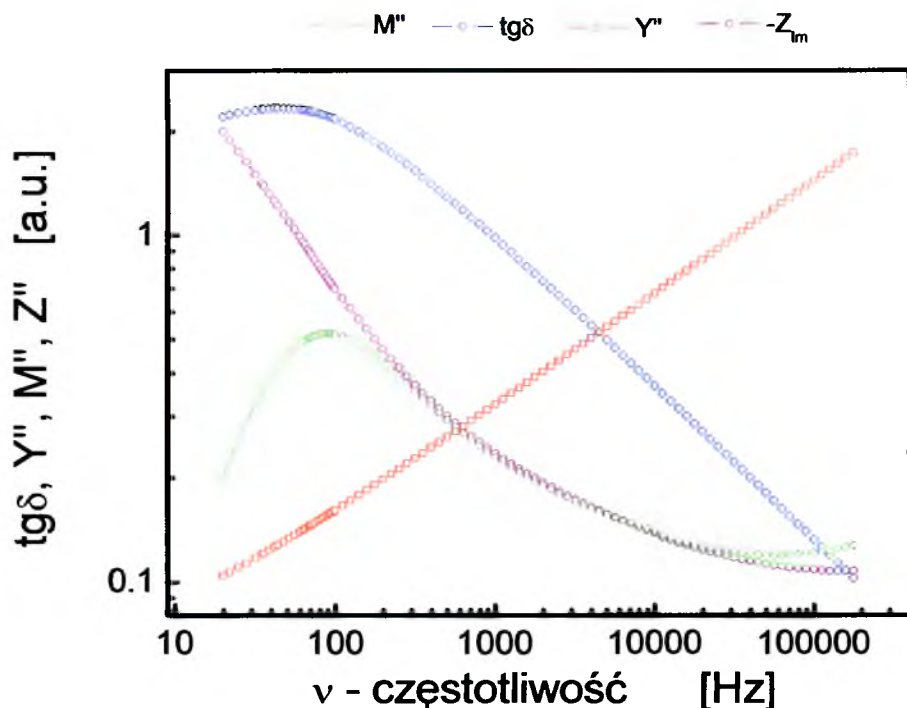
W celu uzyskania z danych IS jak najwięcej informacji zarówno jakościowych jak i ilościowych o procesach relaksacyjnych w nich zachodzących stosuje się powszechnie [np. 102, 111] alternatywne sposoby prezentacji wyników pomiarów spektroskopii impedancyjnej. Taki sposób zaprezentowano na Rys. 97, Rys. 98, Rys. 99. Wykresy przedstawiają zależność tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan \delta$, części urojonych: Y'' – admitancji (przewodnictwa), M'' – modułu elektrycznego, Z'' – impedancji od częstotliwości ν dla cienkich warstw BST60/40 z różną zawartością domieszki MgO.



Rys. 97. Zależność $\text{tg}\delta$, Y'' , M'' , Z'' od ν dla cienkiej warstwy BST – 1% MgO.



Rys. 98. Zależność $\text{tg}\delta$, Y'' , M'' , Z'' od ν dla cienkiej warstwy BST – 3% MgO.



Rys. 99. Zależność $\text{tg}\delta$, Y'' , M'' , Z'' od ν dla cienkiej warstwy BST – 5% MgO.

Na krzywych reprezentującej urojoną składową admitancji (Y'' – czerwona krzywa na Rys. 97 - Rys. 99) nie zauważamy maksimów lub minimów lokalnych. Admitancja rośnie liniowo (w skali log-log) w miarę wzrostu częstotliwości w całym zakresie pomiarowym.

Natomiast na krzywych reprezentujących urojoną składową modułu elektrycznego (M'' - zielona krzywa na Rys. 97 - Rys. 99)) i impedancji (Z'' – fioletowa krzywa na Rys. 97 - Rys. 99) można zauważyć obszary występowania maksimum, które z kolei można przypisać procesom relaksacyjnym zachodzącym w badanym materiale. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że krzywa modułu elektrycznego M'' vs. ν eksponuje wkład wnętrza materiału (ziaren) podczas, gdy krzywa impedancji Z'' vs. ν uwidacznia wpływ granic ziaren i obszarów przyelektrodowych [111]. Zgodnie z ideą IS każdemu z tych procesów można przyporządkować analog elektryczny i połączyć go z rzeczywistą strukturą.

Układy rzeczywiste materiałów elektroceramicznych rzadko kiedy możemy opisać za pomocą prostego układu składającego się z rezystorów R , kondensatorów C i cewek indukcyjnych L (udział indukcyjności jest zazwyczaj tak mały, że w pewnych sytuacjach może być pominięty). Transportowi ładunku w materiale ceramicznym towarzyszy szereg zjawisk elektrochemicznych (polaryzacja elektrod, dyfuzja termiczna i migracja jonów, niehomogeniczny rozkład energii aktywacji przewodzenia i wynikające stąd różne czasy relaksacji, wpływ rozwinięcia powierzchni i skończoności rozmiarów próbki), które należy uwzględnić przy opisanu układu rzeczywistego. Z tego też powodu konieczne jest

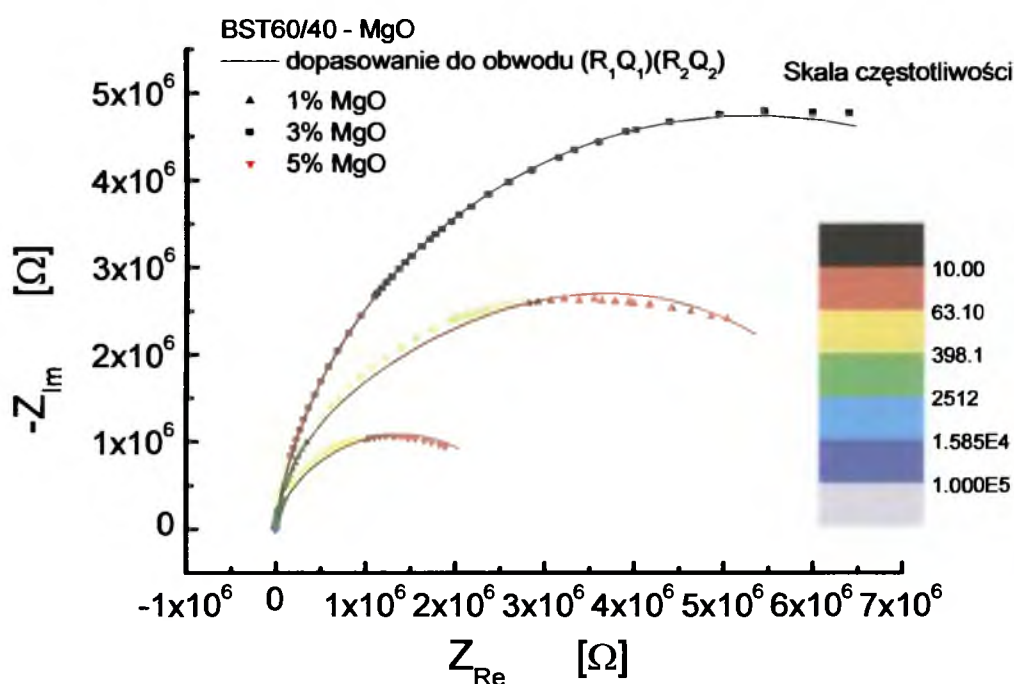
uwzględnienie przy budowaniu modelu elektrycznego badanego układu dodatkowych elementów tzw. elementów niedabajowskich jak impedancja Warburga czy kondensator o stałym kącie fazowym – CPE [112].

Element CPE (oznaczony na schemacie elektrycznym symbolem Q) charakteryzuje się dwoma parametrami. Admitancję $Y^*(\omega)$ elementu CPE można wyrazić wzorem (51):

$$Y^*(\omega) = T(j\omega)^P \quad (51)$$

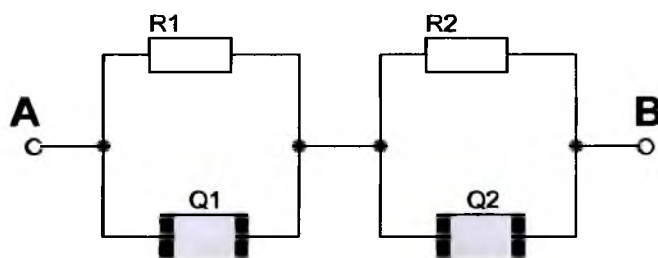
gdzie: współczynnik T i wykładnik potęgi P są parametrami elementu CPE.

Wyniki symulacji widm impedancyjnych przeprowadzonej zgodnie z metodą CNLS [113] dla obwodu elektrycznego składającego się z szeregowo połączonych dwóch równoległych układów $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ przedstawiono na Rys. 100.



Rys. 100. Wykres Nyquista danych impedancyjnych uzupełniony o wynik dopasowania metodą CNLS do elektrycznego obwodu równoważnego $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$.

Równoważny obwód elektryczny oraz parametry poszczególnych elementów R i CPE przedstawiono w tabeli Tab. 10.



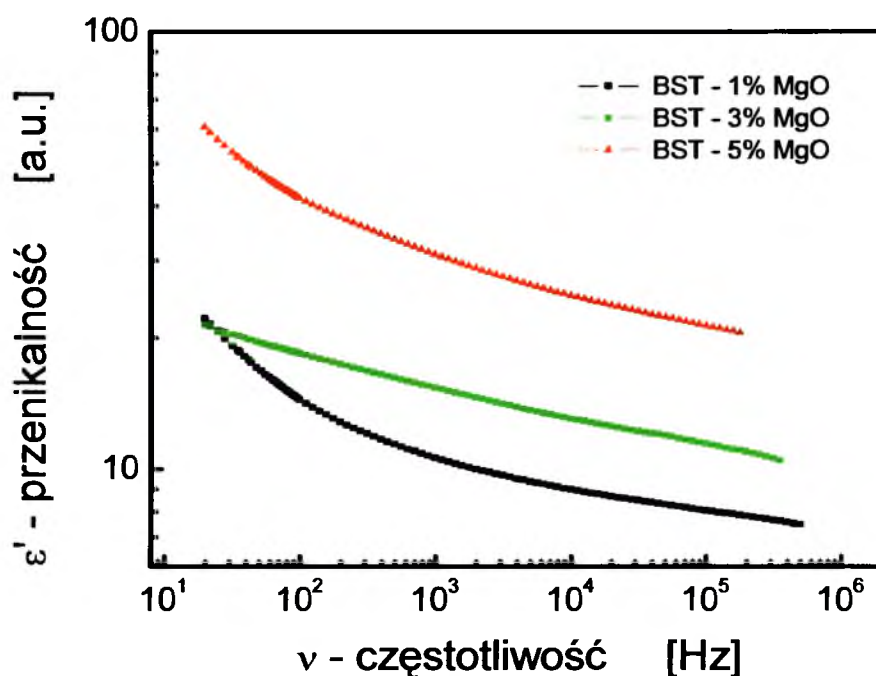
Rys. 101. Schemat równoważnego obwodu elektrycznego zastosowanego do modelowania widm impedancyjnych warstw BST60/40.

Tab. 10. Parametry elementów równoważnego obwodu elektrycznego

| Parametr | BST60/40 - 1%MgO | BST60/40 - 3%MgO | BST60/40 - 5%MgO |
|----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| R_1 , [Ω] | $1,6634 \times 10^6$ | $1,0608 \times 10^7$ | $4,2912 \times 10^5$ |
| CPE_1 -T, [F] | $8,56 \times 10^{-10}$ | $8,28 \times 10^{-10}$ | $4,44 \times 10^{-9}$ |
| CPE_1 -P | $9,37 \times 10^{-1}$ | $9,28 \times 10^{-1}$ | $9,12 \times 10^{-1}$ |
| R_2 , [Ω] | $5,0540 \times 10^6$ | $2,2951 \times 10^4$ | $2,2225 \times 10^6$ |
| CPE_2 -T, [F] | $1,14 \times 10^{-9}$ | $2,96 \times 10^{-9}$ | $2,95 \times 10^{-9}$ |
| CPE_2 -P | $9,47 \times 10^{-1}$ | 1,1886 | $9,21 \times 10^{-1}$ |
| WSS | $2,92 \times 10^{-1}$ | $2,62 \times 10^{-1}$ | $6,78 \times 10^{-2}$ |
| χ^2 | $1,47 \times 10^{-3}$ | $1,36 \times 10^{-3}$ | $3,76 \times 10^{-4}$ |

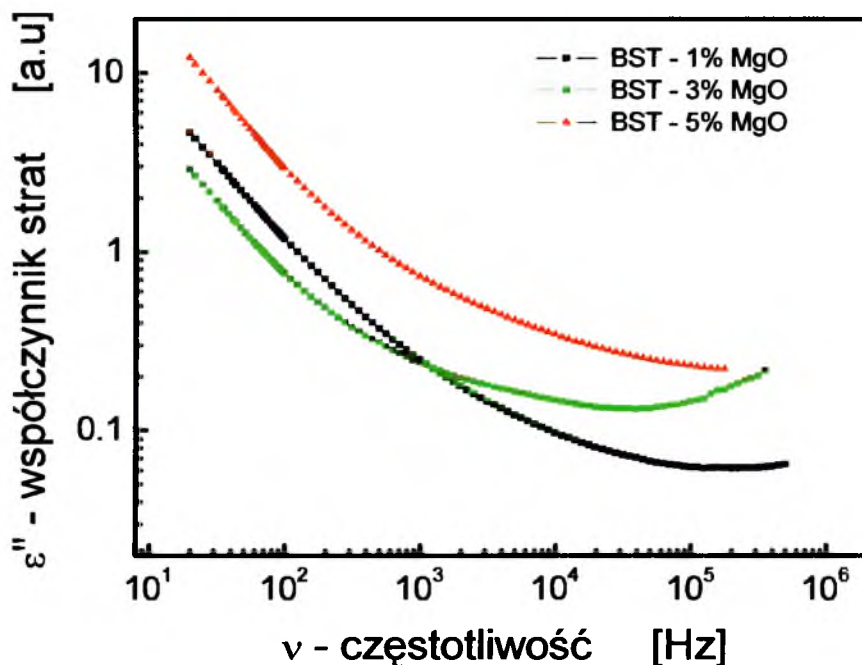
Jakość dopasowania widm IS do obwodu równoważnego scharakteryzowana jest liczbowo przy pomocy dwóch parametrów: ważonej sumy kwadratów (WSS) i parametru χ^2 . Należy podkreślić, że wartości tych parametrów nie odbiegają od wartości publikowanych w literaturze [np. 102] i świadczą o dobrej jakości dopasowania.

Pomiary przenikalności elektrycznej ε' oraz współczynnika strat dielektrycznych ε'' przedstawiono na Rys. 102 i Rys. 103 odpowiednio.



Rys. 102. Przenikalność elektryczna ε' cienkich warstw BST - 1%, 3% i 5% mol MgO osadzonych na stali i poddanych krystalizacji w temperaturze $T=700^\circ\text{C}$.

Można zauważyć, że wartość przenikalności elektrycznej wzrasta ze wzrostem zawartości domieszki MgO. Różny jest jednak charakter zmian $\varepsilon'(\nu)$. Przy zawartości domieszki 3% molowych MgO przenikalność elektryczna ε' zmniejsza się liniowo (w skali log-log) ze wzrostem częstotliwości ν . Natomiast na krzywych przenikalności elektrycznej warstw zawierających 1% i 5% molowych MgO widoczne są 2 zakresy o różnej szybkości zmian. Dopiero dla $\nu > 1\text{kHz}$ przebiegi krzywych $\varepsilon'(\nu)$ są wzajemnie równoległe (w skali log-log).



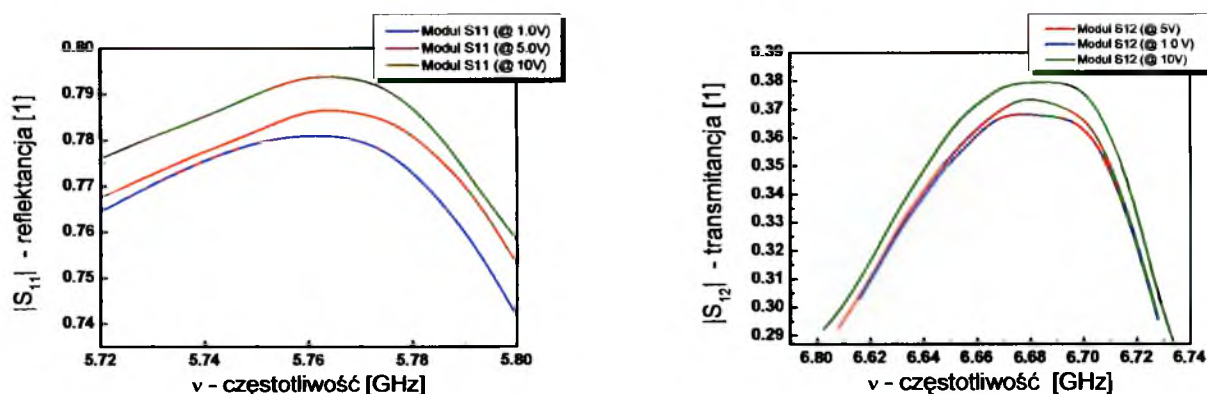
Rys. 103. Współczynnik strat (ε'') cienkich warstw BST - 1%, 3% i 5% mol MgO osadzonych na stali i poddanych krystalizacji temperaturze $T=700^\circ\text{C}$.

Współczynnik strat (ε'') również maleje ze wzrostem częstotliwości (Rys. 103). W zakresie częstotliwości $\nu > 1\text{kHz}$ wzrost zawartości domieszki MgO powoduje wzrost współczynnika strat. Natomiast dla częstotliwości $\nu < 1\text{kHz}$ najmniejszymi stratami odznacza się warstwa z 3% domieszką MgO.

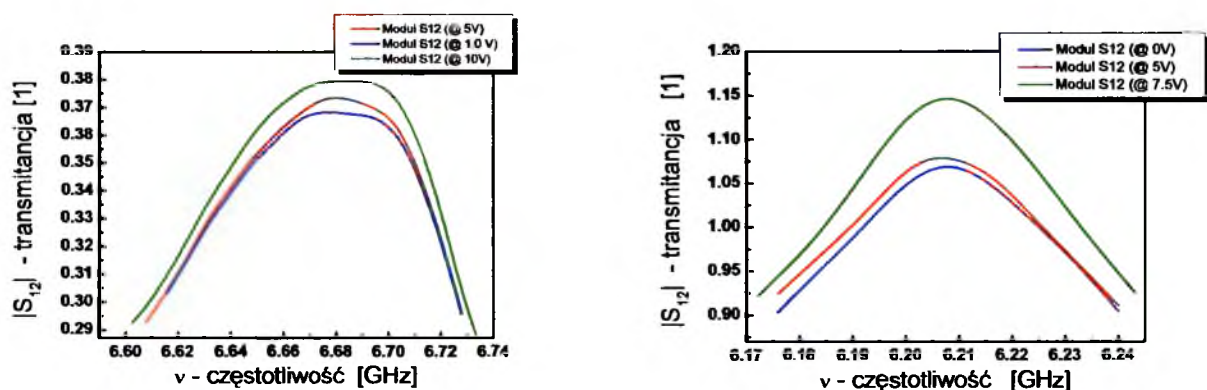
5.8. WYNIKI POMIARÓW WŁAŚCIWOŚCI MIKROFALOWYCH

Pomiar właściwości mikrofalowych metodą impulsową opisaną za pomocą macierzy rozproszenia przeprowadzono dla cienkich warstw BST60/40 domieszkowanych 1, 3 i 5% MgO. Aby scharakteryzować parametry mikrofalowe zbadano transmitancję sygnału S_{12} i jego odbicie S_{11} (reflektancję). W układach mikrofalowych zastosowane napięcia nie mogą być większe niż $U=10\text{-}12\text{V}$.

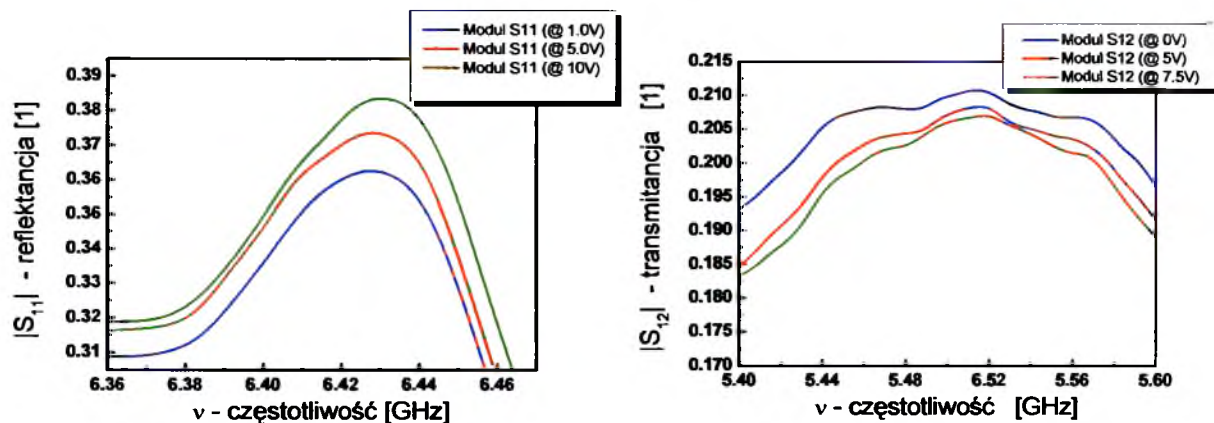
Rezultaty pomiarów właściwości mikrofalowych przedstawiono na Rys. 104, Rys. 105, Rys. 106. Przykładając do badanych warstw różne napięcie U w zakresie od 1V do 10V, zmienia się kierunek rozchodzenia fali. Zaobserwowano zmianę wartości transmitancji i reflektancji w zakresie bardzo wysokich częstotliwości (od 6,18 do 6,72 GHz).



Rys. 104. Zależność częstotliwościowa reflektancji S_{11} i transmitancji S_{12} dla cienkiej warstwy BST 60/40-1% molowych MgO wyżarzanej w temperaturze $T=700^{\circ}\text{C}$ przez $t=2\text{h}$.



Rys. 105. Zależność częstotliwościowa reflektancji S_{11} i transmitancji S_{12} dla cienkiej warstwy BST 60/40-3% molowych MgO wyżarzanej w temperaturze $T=700^{\circ}\text{C}$ przez $t=2\text{h}$.



Rys. 106. Zależność częstotliwościowa reflektancji S_{11} i transmitancji S_{12} dla cienkiej warstwy BST 60/40 -5% molowych MgO wyżarzanej w temperaturze $T=700^{\circ}\text{C}$ przez $t=2\text{h}$.

Pomiary właściwości mikrofalowych linii paskowych zbudowanych na warstwach (1-y)BST - yMgO wskazują na możliwość potencjalnego zastosowania cienkich warstw BST w przestrajalnych napięciowo urządzeniach mikrofalowych – warstwy są sterowalne w zakresie mikrofal.

6. WNIOSKI

Metoda osadzania przez wirowanie roztworu prekursorów metaloorganicznych oraz następującego po nim procesie obróbki cieplnej pozwoliła na wyhodowanie, na podłożach stalowych, polikrystalicznych (korund) i monokrystalicznych (krzem), cienkich warstw układu $(1-y)\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 - y\text{MgO}$ dla $y = 1\%$, 3% i 5% .

Przeprowadzona analiza termiczna wysuszonego żelu BST 60/40 z zawartością domieszki 1, 3 i 5% molowych MgO pozwoliła na określenie zakresów temperaturowych występowania reakcji rozkładu substancji organicznych oraz krystalizacji materiału.

Analiza mikrostruktury powierzchni ukazuje zależność wielkości ziaren od zawartości domieszki MgO. Na podstawie pomiarów EDS składu chemicznego warstw można stwierdzić, iż zastosowana technologia pozwoliła wytworzenie jednorodnych pod względem składu chemicznego warstw BST60/40-1, 3 i 5% molowych MgO odznaczających się zachowaniem zadanej stechiometrii ($\pm 3\%$). Wyniki XPS potwierdzają zachowanie założonej stechiometrii warstw BST.

Wyhodowane warstwy odznaczają się strukturą tetragonalną opisywaną grupą przestrzenną $P4mm$ (Nr 99). Jednorodność otrzymanych cienkich warstw BST60/40-1, 3 i 5% molowych MgO została potwierdzona badaniami rentgenostrukturalnymi.

Rezultaty badań spektroskopii Ramana (tj. nieelastycznego rozpraszania fotonów) warstw BST-MgO, pozwoliły na określenie położenia maksimów widm oscylacyjnych oraz ich analizę w zależności od zawartości ilości domieszki akceptorowej MgO, temperatury wyżarzania a także grubości warstw. Obecność maksimów potwierdza określoną przy pomocy metody dyfrakcji rentgenowskiej, tetragonalność struktury krystalicznej wyhodowanych metodą żol-żel warstw BST60/40 z zawartością 1, 3 i 5% molowych MgO. Przy założeniu proporcjonalności wartości naprężeń do intensywności drgań fononu $[A_1(\text{TO})]$ wynika, że warstwa BST60/40 zawierająca 5% molowych MgO i krystalizowana w $T=650^\circ\text{C}$ odznacza się największymi naprężeniami.

Na podstawie analizy właściwości mechanicznych cienkich warstw BST-MgO można zaobserwować, iż w miarę zawartości domieszki z 1 do 5% molowych MgO następuje zmniejszenie średniej wartości nanotwardości i modułu Younga.

Pomiary właściwości stałoprądowych cienkich warstw BST-MgO pozwoliły stwierdzić, że zastosowanie domieszki MgO w ilości 3% molowych w znaczący sposób poprawia właściwości izolacyjne cienkiej warstwy BST60/40. Natomiast domieszka w ilości 1% lub 5% molowych powoduje wzrost prądu upływu aż o 2 rzędy wielkości w porównaniu z warstwą bez domieszki MgO lub domieszkowaną w ilości 3% molowych.

Badania dielektryczne w postaci pętli histerezy dielektrycznej przeprowadzone

w temperaturze pokojowej, określają wpływ zawartości MgO na kształt pętli oraz właściwości warstw. Dodatek domieszki akceptorowej w postaci 1% i 3% molowych MgO wywołał przejawy ferroelektryczności cienkich warstw BST60/40, podczas gdy warstwa BST60/40 oraz warstwa domieszkowana 5% molowych MgO nie znajdują się w stanie ferroelektrycznym w temperaturze pokojowej.

Zastosowana domieszka akceptorowa powoduje zmianę parametrów jakościowych warstw BST pod kątem ich przydatności do zastosowań w technice mikrofalowej. Wzrost zawartości domieszki MgO z 1% do 3% molowych powoduje jednocześnie zmniejszenie przestrajalności napięciowej przenikalności elektrycznej i zmniejszenie strat dielektrycznych w taki sposób, że współczynnik jakości (FOM) właściwości dielektrycznych wzrasta. Dalszy wzrost domieszki MgO (do 5% molowych) powoduje pogorszenie właściwości dielektrycznych w zakresie fal milimetrowych i mikrofal.

Przeprowadzona analiza właściwości dielektrycznych metodą spektroskopii impedancyjnej, pozwala stwierdzić, że ze wzrostem zawartości domieszki 1, 3 i 5% molowych MgO przy częstotliwościach pola pomiarowego $\nu > 100$ Hz wzrasta impedancja warstw. W początkowym zakresie częstotliwości, tzn. dla $\nu < 100$ Hz najwyższą impedancją odznacza się warstwa o zawartości 3% molowych MgO, co zgadza się z wynikami pomiaru prądu upływu. Ponadto można zauważyć, że warstwy BST odznaczają się wyraźną niskoczęstotliwościową ($\nu < 100$ Hz) dyspersją impedancji.

Pomiary właściwości mikrofalowych linii paskowych zbudowanych na warstwach $(1-y)\text{BST}-y\text{MgO}$ wskazują na możliwość potencjalnego zastosowania cienkich warstw BST do budowy przestrajalnych elektrycznie urządzeń mikrofalowych pracujących w bardzo wysokich zakresach częstotliwości (rzędu GHz).

Synergiczne połączenie materiałów BST i MgO, możliwe dzięki zastosowaniu technologii zolowo-żelowej pozwoliło na udoskonalenie właściwości dielektrycznych otrzymanych cienkich warstw przeznaczonych do pracy w przestrajalnych napięciowo urządzeniach techniki mikrofalowej.

Przeprowadzone badania potwierdziły prawdziwość postawionej tezy.

7. LITERATURA

- [1] L.C. Sengupta, S. Sengupta “*Novel ferroelectric materials for phased array antennas*”, IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, **44** (4) (1997) 792-797.
- [2] M. Szafran, E. Bobryk, E. Jaszczyszyn, J. Modelski “*Kompozyty ceramiczno-polimerowe dla zastosowań mikrofalowych*”, Ceramika Polski Biuletyn Ceramiczny, **79** (2003) 203-211.
- [3] E. Jaszczyszyn, J. Modelski “*Anteny inteligentne we współczesnej radiokomunikacji*”, Przegląd Telekomunikacyjny, Rocznik LXXVII, **1** (2004) 18-26.
- [4] O.G. Vendk (Red.) “*Segnetoelektriki v tekhnike SVCH*”, Sov.Radio, Moskva (1979).
- [5] M.W. Cole, W.D. Nothwang, R.G. Meyer „*Acceptor doped BST thin films for voltage tunable device applications*”, International Microwave Symposium Workshop, Philadelphia, Pensylwania (2003).
- [6] S.K. Streiffer “*Single - crystal ferroelectrics: fundamental physical and electronic properties*”, International Microwave Symposium Workshop, Philadelphia, Pensylwania (2003).
- [7] E. Jaszczyszyn, M. Szafran, J. Modelski, E. Bobryk „*Badania właściwości materiałów ferroelektrycznych w zakresie mikrofal*,” Kwartalnik Elektroniki i Telekomunikacji, **49** (2) (2003) 247-256.
- [8] D. Czekaj “*Technology, properties and applications of PZT thin films*,” Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice (2002).
- [9] D. Czekaj „*Zjawiska degradacji w materiałach piezoelektrycznych*”, Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego, Prace Wydziału Techniki, **30** (1997) 202-235.
- [10] C. Paz de Araujo, J.F. Scott, G.W. Taylor (Editors) “*Ferroelectric thin films: synthesis and basic properties*”, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam (1996).
- [11] Y. Xu “*Ferroelectric materials and their applications*”, North Holland, New York, (1991).
- [12] Z. Surowiak, V.P. Dudkievich „*Cienkie warstwy ferroelektryczne*”, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice (1996).
- [13] D. Czekaj, A. Zarycka, A. Lisińska-Czekaj, **J. Czuber (Orkisz)** „*Mechaniczne właściwości cienkich warstw piezoceramicznych*”, LI Otwarte Seminarium z Akustyki, Gdańsk-Sobieszewo (6-10.09.2004) 411-414.
- [14] **J. Czuber (Orkisz)**, T. Orkisz, A. Lisińska-Czekaj, M. Adamczyk, D. Czekaj “*Wpływ domieszki magnezu na strukturę i mikrostrukturę cienkich warstw $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$* ”, Polski Biuletyn Ceramiczny, Ceramika/Ceramics, **101** (2008) 239-247.

- [15] **J. Czubor (Orkisz)**, T. Orkisz, A. Lisińska-Czekaj, M. Adamczyk, D. Czekaj *"Wpływ modyfikatorów akceptorowych na właściwości cienkich warstw BST"*, Polski Biuletyn Ceramiczny, Ceramika/Ceramics, **103/1** (2008) 253-260.
- [16] **J. Czubor (Orkisz)**, T. Orkisz, L. Kozielski, D. Czekaj *"Microstructure and mechanical properties of (1-y)BST-yMgO thin films"*, 37 Winter School on Wave and Quantum Acoustics Wisła (25-28.02.2008), <http://ogpta.polsl.pl/wswqa/abstracts/37/wwoaao/>, referat.
- [17] O.G. Vendik, E.K. Hollmann, A.B. Kozyrev, A.M. Prudan *"Ferroelectric tuning of planar and bulk microwave devices"*, Journal of Superconductivity, **12** (2) (1999) 325-338.
- [18] M.W. Cole, P.C. Joshi, M.H. Ervin *"La – doped Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films for tunable device applications"*, Journal of Applied Physics, **89** (11) (2001) 6336-6340.
- [19] D. Damianovic *"Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramic"*, Reports on Progress in Physics, **61** (1998) 1267-1272.
- [20] K.F. Astafiev, V.O. Sherman, A.K. Tagantsev, N.J. Setter *"Can the addition of a dielectric improve the figure of merit of a tunable material?"*, Journal of the European Ceramic Society, **23** (14) (2003) 2381-2386.
- [21] L.C. Sengupta, S. Stowell, E. Ngo, M.E. O'Day, R. Lancto *"Barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide ceramic composites for use in phased array antennas"*, Integrated Ferroelectrics, **8** (1-2) (1995) 77-88.
- [22] H.V. Alexandru, A. Joachim, C. Barbecaru, S. Antohe, F. Stanculescu, M.G. Banciu, M.I. Toascen, L. Nedelcu, D. Ghetu, A. Dutu, G. Stoica *"Dopant influence on BST ferroelectric solid solutions family"*, Materials Science and Engineering C, **26** (5-7) (2006) 1156-1161.
- [23] M. Jain, S.B. Majumder, R.S. Katiyar, A.S. Bhalla *"Novel barium strontium titanate Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ MgO thin film composites for tunable microwave devices"*, Materials Letters **57** (26-27) (2003), 4232-4236.
- [24] M.W. Cole, P.C. Joshi *"Mg-doped Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ thin films for tunable microwave applications"*, Journal of Applied Physics, **77** (2) (2000) 289-291.
- [25] M.W. Cole, P.C. Joshi, M.H. Ervin, M.C. Wood, R.L. Pfeffer *"The influence of Mg doping on the materials properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films for tunable device applications"*, Thin Solid Films, **374** (2000) 34-41.
- [26] W.F. Qin, J. Zhu, J. Xiong, J.L. Tang, W.J. Jie, X.H. Wei, Y. Zhang, Y.R. Li *"Electrical behavior of Y - doped Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ thin films"*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **18** (2007) 1217-1220.

- [27] Y.A. Jeon, W.C. Shin, T.S. Seo, S.G. Yoon *"Improvement in tunability and dielectric loss of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ capacitors using seed layers on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates"*, Journal of the Materials Research, **17** (11) (2002) 2831-2836.
- [28] B.H. Park, E.J. Peterson, Q.X. Jia, J. Lee, X. Zeng, W. Si, X. Xi *"Effects of very thin strain layers on dielectric properties of epitaxial $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ films"*, Applied Physics Letters, **78** (4) (2001) 533-535.
- [29] T.R. Taylor, P.J. Hansen, B. Acikel, N. Pervez, R.A. York, S.K. Streiffer, J.S. Speck *"Impact of thermal strain on the dielectric constant of sputtered barium strontium titanate thin films"*, Applied Physics Letters, **80** (11) (2002) 1977-1980.
- [30] P. Padmini, T.R. Taylor, M.J. Lefevre, A.S. Nagra, R.A. York, J.S. Speck *"Realization of high tunability barium strontium titanate thin films by rf magnetron sputtering"*, Applied Physics Letters, **75** (20) (1999) 3186-3188.
- [31] M.W. Cole, W.D. Nothwang, C. Hubbard, E. Ngo, M. Ervin *"Low dielectric loss and enhanced tunability of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ based thin films via material compositional design and optimized film processing methods"*, Journal of Applied Physics, **93** (2003) 9218-9225.
- [32] S.B. Majumder, M. Jain, A. Martinez, R.S. Katiyar, F.W. Van Keuls, F.A. Miranda *"Sol-gel derived grain oriented barium strontium titanate thin films for phase shifter applications"*, Journal of Applied Physics, **90** (2) (2001) 896-903.
- [33] D. Dimos, C.H. Muller *"Perovskite thin films for high-frequency capacitor applications"*, Annual Review of Materials Science, **28** (1998) 397-419.
- [34] W. Chang, C.M. Gilmore, W.J. Kim, J.M. Pond, S.W. Kirchoefer, S.B. Qadri, D.B. Chrisey, J.S. Horwitz *"Influence of strain on microwave dielectric properties of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ thin films"*, Journal of Applied Physics, **87** (2000) 3044-3049.
- [35] A.B. Posadas, M. Lippmaa, F.J. Walker, M. Dawber, Ch.H. Ahn, J.M. Triscone *"Growth and novel applications of epitaxial oxide thin films"*, In: K. Rabe Ch.H. Ahn, J.M. Triscone (Eds.): Physics of ferroelectrics. Topics Applied Physics, **105** (2007) 219-304.
- [36] A. Di Trollo, A. Morone, S. Orlando, G. Cappuccio *"Pulsed laser deposition of SmBaCuO thin films"*, Thin Solid Films, **336** (1-2) (1998) 153-155.
- [37] Y.B. Zheng, S.J. Wang, A.C.H. Huan, S. Tripathy, J.W. Chai *"Band-gap energies and structural properties of doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films"*, Journal of Applied Physics, **99** (1) (2006) 1410-1413.

- [38] A. Lookman, J. McAneney, R.M. Bowman, J.M. Gregg, J. Kut, S. Rios, A. Ruediger, M. Dawber, J.F. Scott "*Effects of poling, and implications for metastable phase behavior in barium strontium titanate thin film capacitors*", Applied Physics Letters, **85** (21) (2004) 5010-5012.
- [39] Ch. Fu, W. Cai, H. Chen, S. Feng, F. Pan, C. Yang "*Voltage tunable $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films and coplanar phase shifters*", Thin Solid Films, **516** (2008) 5258-5261.
- [40] E.K. Hollmann, V.I. Gol'drin, V.E. Loginov, A.M. Prudan, A.V. Zemtsov "*Properties of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ films grown by rf magnetron sputtering on sapphire with an $SrTiO_3$ sublayer*", Technical Physics Letters, **25** (7) (1999) 549-550.
- [41] Ch. Fu, Ch. Yang, H. Chen, L. Hu, Y. Wang "*Ferroelectric properties of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films with different grain sizes*", Materials Letters, **59** (2005) 330-333.
- [42] D.W. Pashley "*The study of epitaxy on thin surface films*", Advances in Physics, **5** (1956) 173-176.
- [43] H. Zheng, L. Salamanca-Riba, R. Ramesh "*Suppression of antiphase domain boundary formation in $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ films grown on vicinal MgO substrates*", Applied Physics Letters, **85** (14) (2004) 2905-2907.
- [44] A.C. Jones "*MOCVD of electroceramic oxides a precursor manufacturer's perspective*", Chemical Vapor Deposition, **4** (1998) 169-179.
- [45] M.W. Cole, R.G. Geyer "*The dependence of dielectric properties on compositional variation for tunable device applications Mechanics of Materials*", Applied Physics Letters, **36** (2004) 1017-1026.
- [46] R. Waser, (Ed) "*Nanotechnology and information technology*", Wiley-VCH, Weinheim, (2005).
- [47] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe "*Piezoelectric ceramics*", Academic Press, London (1971).
- [48] L. Zhou, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista "*Dependence of the structural and dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramic solid solutions on raw material processing*", Journal of the European Ceramic Society, **19** (11) (1999) 2015-2020.
- [49] J. Suchanicz „*Ferroelektryczność tytanianów*”, Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków (2008).
- [50] J.H. Jeon "*Effect of $SrTiO_3$ concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$* ", Journal of the European Ceramic Society, **24** (2004) 1045-1048.

- [51] J.H. Jeon, Y.D. Hahn, H.D. Kim "Microstructure and dielectric properties of barium strontium titanate with a functionally graded structure", Journal of the European Ceramic Society, **21** (2001) 1653-1656.
- [52] J.F. Scott "Ferroelectric memories", Springer-Verlag (2000).
- [53] S.J. Fiedziuszko, I.C. Hunter, T. Itoch, Y. Kobayashi, T. Nishikawa, S.N. Stitzer, K. Wakino "Dielectric materials, devices and circuits", IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, **50** (2002) 706-720.
- [54] R.D. Shannon, C.T. Prewitt "Revised values of effective ionic radii", Acta Cyst., **B26** (1970) 1046-1048.
- [55] Landolt-Börnstein, Springer-Verlag Heidelberg, <http://www.landoltboernstein.com>
- [56] R. Gvishi „Fast sol-gel technology: from fabrication to applications", Journal of Sol-Gel Science and Technology, **50** (2) (2009) 241 - 253.
- [57] S.J Lee, S.E. Moon, M.H. Kwak, H.C. Ryu, Y.T. Kim, K.Y. Kang "Enhanced dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films for high-performance microwave phase shifters", Integrated Ferroelectrics, **72** (2005) 39-46.
- [58] P.C. Joshi, M.W. Cole "Mg-doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films for tunable microwave applications", Applied Physics Letters, **77** (2) (2000) 289-291.
- [59] G.A. Smolenski, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasynkow, M.S. Shur "Segnetoelektriki i antisegetoelektriki", Nauka, Leningrad (1971).
- [60] C.C. Leu, C.Y. Chen, C.H. Chien "Domain structure study of SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin films by scanning capacitance microscopy", Applied Physics Letters, **82** (20) (2003) 3493 - 3495.
- [61] P.A. Cox "Chemia nieorganiczna. Krótkie wykłady", PWN, Warszawa (2006).
- [62] M.W. Cole, C. Hubbard, E. Ngo, M. Ervin, M. Wood "Structure-property relationships in pure and acceptor-doped Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films for tunable microwave device applications", Journal of Applied Physics, **92** (1) (2002) 475-483.
- [63] Y.H. Xu, C.J. Chen, J.D. Mackenzie "The self-biased heterojunction effect of ferroelectric thin film on silicon substrate", Journal of Applied Physics, **67** (1990) 2985-2991.
- [64] L.C. Klein "Sol gel formation and deposition", In: A.N. Goldstein (Ed.), Handbook of nanophase materials, Marcel Dekker Inc., New York (1997) 43-61.
- [65] M. Schulenburg „Nanotechnologia innowacja dla przyszłości", Komisja Europejska Dyrekcja Generalna ds. Badań Naukowych (2007).

- [66] R. Pampuch „*Siedem wykładów o ceramice*”, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków (2001).
- [67] <http://www.chemat.com/html/solgel.html>
- [68] R.W. Schwartz “*Chemical solution deposition of perovskite thin films*”, Chemistry of Materials, **9** (1997) 2325-2340.
- [69] K. Osińska „*Struktura i właściwości fizyczne ceramiki i cienkich warstw ferroelektrycznych PZT, otrzymanych metodą zolowo-żelową*”, Prace Wydziału Techniki, **30**, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice (1997) 261-284.
- [70] Y.J. Seo, W.S. Lee “*Chemical mechanical polishing of Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ film prepared by sol-gel method*”, Microelectronic Engineering, **75** (2004) 149–154.
- [71] A. Oleś „*Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*” Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa (1998).
- [72] W. Przygocki „*Metody fizyczne badań polimerów*”, PWN, Warszawa (1990).
- [73] D. Schulze „*Termiczna analiza różnicowa*”, PWN, Warszawa (1974).
- [74] Praca zbiorowa „*Procesy technologiczne w elektronice półprzewodnikowej*”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa (1980).
- [75] K.E. Oczos, V. Liubimov „*Struktura geometryczna powierzchni*”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów (2003).
- [76] B.M. Jaworski, A.A. Dietlaf „*Fizyka. Poradnik encyklopedyczny*”, PWN, Warszawa (1997).
- [77] E. Teper „*Podstawy mikroskopii skaningowej*”:
ultra.cto.us.edu.pl/~kgmip/PODSTAWY%20MIKROSKOPII%20SKANINGOWEJ.doc.
- [78] <http://ultra.cto.us.edu.pl/~kgmip/esem.htm>
- [79] A. Barbacki (Red.) „*Mikroskopia elektronowa*”, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań (2005).
- [80] T.P. Gotszalk „*Systemy mikroskopii bliskich oddziaływań w badaniach mikro- i nanostruktur*”, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (2004).
- [81] S. Morita (Red.) “*Noncontact atomic force microscopy*”, Springer (2002).
- [82] P.M. Vilarinho, Y. Rosenwaks, A. Kingon (Eds.) “*Scanning probe microscopy: characterization, nanofabrication and device application of functional materials*”, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry, **186**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (2002).

- [83] J. Camra, M. Najbar „*Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim*”, Środowiskowe laboratorium analiz fizykochemicznych i badań strukturalnych UJ, Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii UJ.
- [84] Z. Bojarski, E. Łągiewka “*Rentgenowska analiza strukturalna*”, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice (1995).
- [85] M. Kapuścińska “*Fizyka*”, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa (1976).
- [86] W. Kraus, G. Nolze “*Powder cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns*”, Journal of Applied Crystallography, **29** (1996) 301-303.
- [87] D. Czekaj, M.J.M. Gomes, M. Vasilevskiy, M. Pereira, M.P. Dos Santos “*Deposition of PZT thin film and determination of their optical properties*”, Journal of the European Ceramic Society, **19** (6-7) (1999)1489-1492.
- [88] S.Y. Wang, B.L. Cheng, S.Y. Dai, K.J. Jin, Y.L. Zhou, H.B. Lu, Z.H. Chen, G.Z. Yang “*Raman spectroscopy studies of Ce-doping effects on Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films*”, Journal Applied Physics, **99** (2006) 13504-13510.
- [89] G. Burns “*Solid State Physics*”, Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers; Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, (1985) 810.
- [90] L. Harriott, A. Liddle „*Elektron - beam lithography*” Physics Word (1997) 41-45.
- [91] W.C. Oliver, G.M. Pharr “*Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology*”, Journal of Materials Research, **19** (1) (2004) 3-20.
- [92] L. Prchlik “*Input error sensitivity of hardness and elastic modulus evaluated from indentation load-displacement records by Oliver and Pharr method*”, Journal of Materials Science, **39** (2004) 1185-1193.
- [93] J.M. Meza, M.C. Farias, R.M. Souza, J. Cruz “*Using the ratio: maximum load over unload stiffness squared, P_m/S_u 2, on the evaluation of machine stiffness and area function of blunt indenters on depth-sensing indentation equipment*”, Materials Research, **10** (4) (2007) 437-447.
- [94] <http://www.hysitron.com/products/ti-series-triboindenter-ubi/>
- [95] A. Chełkowski „*Fizyka dielektryków*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1993).

- [96] J. Rutkowski „*Laboratorium podstaw inżynierii materiałowej*”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (2005).
- [97] A.J. Moulson, J.M. Herbert (Eds) “*Electroceramics: materials, properties, applications*”, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2003).
- [98] J.R. Macdonald “*Impedance spectroscopy: old problems and new developments*”, *Electrochimica Acta*, **35** (1990) 1483-1492.
- [99] K. Nitsch “*Zastosowanie spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów elektronicznych*”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (1999).
- [100] P.H. Sydenham “*Podręcznik metrologii*”, WKŁ, Warszawa (1988).
- [101] W. Bogusz, F. Krok „*Elektrolity stałe. Właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*”, WNT, Warszawa (1995).
- [102] D. Czekaj, A. Lisińska-Czekaj, T. Orkisz, **J. Orkisz**, G. Smalarz “*Impedance spectroscopic studies of sol-gel derived barium strontium titanate thin films*”, *Journal of the European Ceramic Society* (2009), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.036.
- [103] B. Galwas “*Miernictwo mikrofalowe*,” WKŁ, Warszawa (1985) 33-38.
- [104] M.C. Gust, L.A. Momoda, N.D. Evans, M.L. Mecartney “*Crystallization of sol-gel-derived barium strontium titanate thin films*”, *Journal American Ceramic Society*, **84** (5) (2001) 1087-1092.
- [105] H. Jantunen, A. Uusimäki, S. Leppävuori „*Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ powders with B₂O₃ additive prepared by the sol-gel method for use as microwave material*”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **5** (2003) 215-221.
- [106] A.L. Patterson “*The Scherrer formula for x-ray particle size determination*”, *Physical Review*, **56** (1939) 978-983.
- [107] B. Wang, L. Zhang “*Raman scattering from BaTiO₃ thin film with embedded silver particles*”, *Applied Surface Science*, **140** (1999) 227-230.
- [108] V.M. Naik, D. Haddad, R. Naik, J. Mantese, N.W. Schubring, A.L. Micheli, G.W. Auner “*Phase transitional studies of polycrystalline Pb_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ films using Raman scattering*”, *Journal Applied Physics*, **93** (3) (2003) 1731-1734.
- [109] B.A. Boukamp “*Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances*”, *Solid State Ionics*, **169** (2004) 65-73.
- [110] J.E Bauerle “*Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **30** (12) (1969) 2657-2670.
- [111] J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade “*Representations of impedance spectra of ceramics*”, *Mater. Res. Bull.*, **35** (2000) 965-976.

- [112] M. Nocuń “*Wprowadzenie do spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów ceramicznych*”, Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków (2003).
- [113] B. Boukamp “*A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems*”, Solid State Ionics, **20** (1986) 31-44.